



UNIVERSIDAD DEL MAR

Campus Puerto Ángel

Optimización paramétrica de la degradación electroquímica
de metoprolol en un reactor electroquímico de flujo

TESIS

Que para obtener el Grado de Maestro en
Ciencias Ambientales

Presenta

Diego Antonio Vizarratea Vasquez

Director

Dr. Alejandro Regalado Méndez

Puerto Ángel, Oaxaca. 2025

AGRADECIMIENTOS

La culminación de la presente tesis representa un trabajo muy arduo y es la expresión máxima que alcancé en los dos años desde que inicié mis estudios de maestría en ciencias ambientales. Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por proporcionarme una beca (No. 1253162), y con ello poder sustentarme durante el tiempo de esta investigación. Al Dr. Alejandro Regalado Méndez, Profesor-Investigador de la Universidad del Mar, quien fue el director de este trabajo, mismo que dedicó muchas horas de su tiempo y aportó mucho de su conocimiento para guiarme en la escritura de la tesis. También, quiero agradecer a la Universidad del Mar por brindarme sus instalaciones y equipos para poder llevar a cabo esta investigación. Adicionalmente, agradezco al Dr. Ever Peralta Reyes Profesor-Investigador de la Universidad del Mar y al Dr. Carlos Javier Escudero Santiago, profesor de biotecnologías y ambientales de la Universidad Autónoma de Guadalajara por compartir sus conocimientos cada vez que lo necesité, y cuyas observaciones y sugerencias mejoraron la calidad de esta tesis. Agradezco a todos los técnicos de laboratorio, que de buena manera me proporcionaron los materiales y condiciones para realizar los experimentos. Finalmente, agradezco a toda mi familia por haber apoyado siempre mi educación.

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo la electro-oxidación de 2.5 L de una solución acuosa con 50 mg/L de tartrato de metoprolol en un reactor electroquímico de flujo en modo de recirculación por lotes. El objetivo principal de este trabajo fue encontrar las condiciones óptimas (pH inicial, intensidad de corriente y velocidad de flujo) del proceso de electrólisis para obtener las eficiencias óptimas de remoción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y remoción de Carbono Orgánico Total (COT). Para lograr el objetivo, se empleó la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) con un Diseño Central Compuesto Rotatorio (DCCR). Los 17 experimentos del diseño experimental tuvieron una duración de 7.50 h.

Se obtuvieron los modelados matemáticos para ambas dos respuestas, la eficiencia de remoción de DQO (ERDQO) y la eficiencia de remoción de COT (ERCOT). Con estos modelos se obtuvieron dos superficies de respuesta, en las cuales se visualizó el comportamiento de las eficiencias de remoción al variar cada uno de sus parámetros de operación. Adicionalmente, se encontraron las condiciones óptimas de operación con una deseabilidad del 95.02%. Dichas condiciones óptimas son: flujo de 0.80 L/min, una intensidad de corriente de 3.84 A, y pH inicial de 5.00. La aplicación de dichas, condiciones óptimas al proceso de degradación electroquímica permitió alcanzar una ERDQO del 60.80% y una ERCOT del 90.10%. Estas condiciones óptimas de operación fueron validadas experimentalmente con un porcentaje de error menor al 10% para ambas respuestas de eficiencia de remoción entre los valores óptimos predichos y los valores óptimos experimentales. Además, se calcularon el consumo de energía para la remoción de DQO y TOC, los cuales fueron de 4.88 KWh/mgDQO y 9.61 KWh/mgCOT, respectivamente. Finalmente, se determinó un costo total del

tratamiento electroquímico de 9.76 \$MXN/L, el cual incluye el costo de la energía eléctrica y el costo del electrolito.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABLAS	8
1- Marco teórico	11
1.1 Metoprolol.....	11
1.1.1 Definición de metoprolol y su uso médico	11
1.1.2 Estructura y características del metoprolol.....	11
1.1.3 El MET, un contaminante emergente.....	13
1.2 Electroquímica.....	15
1.2.1 Procesos de oxidación avanzada	15
1.2.2 Electro-oxidación.....	16
1.2.3 Electroodos	16
1.2.4 Celdas electroquímicas	17
1.2.5 Electroodos de diamante dopado con boro	18
1.2.6 Voltamperometría.....	21
1.3 Optimización de procesos	21
1.3.1 Optimización por metodología de superficie de respuesta	21
1.3.3 Diseño Central Compuesto Rotatorio	24
2. Antecedentes	25
3. Justificación	28
4. Hipótesis	29
5. Objetivos	29
5.1 Objetivo general	29
5.2 Objetivos específicos.....	29
6. Materiales y métodos.....	30
6.1 Determinación del tipo de reacción por Voltamperometría Cíclica	32
6.2 Configuración experimental	32
6.3 Degradación electroquímica de MET y optimización.....	33
6.4 Soluciones sintéticas de tartrato de MET	34
6.5 Análisis de la DQO	34
6.6 Análisis de COT	35

6.7	Análisis de condiciones óptimas	35
6.8	Estimación de costos y eficiencias.....	36
6.8.1	Eficiencia de remoción de DQO	36
6.8.2	Eficiencia de remoción de COT.....	36
6.8.3	Consumo de energía.....	37
6.9.4	Costo total del proceso	37
7.	Resultados y discusión.....	38
7.1	Caracterización fisicoquímica del MET.....	38
7.2	Resultados del estudio de Voltamperometría Cíclica.....	39
7.3	Electro-oxidación de tartrato de MET	40
7.3.1	Diseño experimental obtenido	40
7.3.2	Medición de ERDQO	43
7.3.3	Medición de ERCOT.....	43
7.4	Ajuste del modelo y optimización de parámetros.....	43
7.4.1	Análisis de Varianza (ANOVA)	45
7.4.2	Diagramas de perturbación.....	50
7.4.3	Análisis de sensibilidad del modelo.....	51
7.4.4	Análisis de Pareto	52
7.4.5	Criterios de optimización	54
7.4.6	Deseabilidad del modelo	55
7.4.7	Diagramas de superficie de respuesta.....	56
7.4.8	Zona de operación	64
7.5	Óptimo y su validación	64
7.6	Cinética de reacción.....	65
7.7	Consumo de energía para la remoción de DQO y COT en el punto óptimo.....	70
7.8	Costo total del proceso.....	71
7.9	Comparación de resultados	71
8.	Conclusiones	74
	Perspectivas futuras	75
	Bibliografía.....	75
	Productos obtenidos en el desarrollo del presente proyecto de tesis.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular del metoprolol (elaboración propia).	12
Figura 2. Enantiómero del MET carbono S (elaboración propia).....	12
Figura 3. Enantiómero del MET de carbono R (elaboración propia).	12
Figura 4. Tartrato de MET (elaboración propia).	13
Figura 5. Diagrama de una celda electrolítica (elaboración propia).	18
Figura 6. Mecanismo de oxidación del agua por electrodos de DDB (elaboración propia).	20
Figura 7. Núcleo factorial 2^k para 3 factores (elaboración propia).....	24
Figura 8. Combinación de experimentos para formar un diseño CCR (elaboración propia).	25
Figura 9. Diagrama de metodología (elaboración propia).	31
Figura 10. Configuración experimental. 1. Reactor de flujo equipado con DDB; 2. Tanque de almacenamiento; 3. Bomba de recirculación; 4. Rotámetro y 5. Fuente de poder de corriente directa (elaboración propia).	33
Figura 11. Voltamperometría cíclica del tartrato de MET (elaboración propia).	40
Figura 12. Distribución espacial de los experimentos del DCCR (elaboración propia).	41
Figura 13. Gráficas de paridad para ERDQO y ERCOT (elaboración propia).	49
Figura 14. Gráficas de perturbación para ERDQO y ERCOT (elaboración propia).	51
Figura 15. Análisis de Pareto para las ecuaciones de diseño de la ERDQO y para la de ERCOT (elaboración propia).	54
Figura 16. Gráfica de deseabilidad a condiciones óptimas de operación (elaboración propia).	56
Figura 17. Superficies de respuesta del modelo de ERDQO (elaboración propia).	60
Figura 18. Superficie de respuesta del modelo de ERCOT (elaboración propia). .	63
Figura 19. Diagrama de zona de operación (elaboración propia).....	64
Figura 20. Gráfica de la cinética de reacción para la ERCOT (elaboración propia).	67
Figura 21. Gráfica de cinética de reacción para ERDQO (elaboración propia).	68
Figura 22. cálculo del coeficiente de transferencia de masa (elaboración propia). .	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Carga de los electrodos en cada uno de los dos tipos de celdas electroquímicas.	17
Tabla 2. Ventajas y desventajas de los electrodos más utilizados (Muddemann et al., 2019).	20
Tabla 3. Procesos de degradación de MET.	27
Tabla 4. Propiedades Físico-químicas del MET y Tartrato de MET.	39
Tabla 5. DCCR con sus variables codificadas y no codificadas, y las respuestas obtenidas para cada experimento.	42
Tabla 6. ANOVA de ERDQO.	46
Tabla 7. Criterios de ajuste de datos de ERDQO.	46
Tabla 8. ANOVA para ERCOT.	48
Tabla 9. Criterios de ajuste de datos de ERCOT.	49
Tabla 10. Valores del índice de sensibilidad para la ERDQO y la ERCOT.	52
Tabla 11. Criterios de optimización para el proceso de electro-oxidación.	55
Tabla 12. Comparación entre los distintos trabajos de eliminación de MET.	73

LISTA DE ACRÓNIMOS

MET: Metoprolol.

POA: Proceso de Oxidación Avanzada.

PEOA: Proceso Electroquímico de Oxidación Avanzada.

DDB: diamante dopado con boro.

ACINOX: Acero inoxidable.

MSR: Metodología de Superficie de Respuesta.

DCCR: Diseño Central Compuesto Rotatorio.

COT: Carbono Orgánico Total.

DQO: Demanda Química de Oxígeno.

CE: Contaminantes emergentes.

F-Valor: Valor de distribución de Fisher.

P-Valor: Valor de probabilidad.

C_{total}: Costo total.

ERDQO: Eficiencia de Remoción de Demanda Química de Oxígeno.

ERCOT: Eficiencia de Remoción de Carbono Orgánico Total.

HPLC: Cromatografía de líquidos alta resolución.

CT: Carbono Total.

CI: Carbono Inorgánico.

SFA: Sulfato ferroso amoniacal.

PTRA: Planta de Tratamiento de Aguas Residuales.

LISTA DE SÍMBOLOS

$C_xH_yO_z$: Compuesto orgánico.

H^+ : Protón.

e^- : Electrón.

$\cdot OH$: Hidroxilo.

PbO_2 : Óxido de plomo.

Pt : Platino.

Ti : Titanio.

SnO_2 : Óxido de estaño.

η : Respuesta de ecuación.

COT_i : Carbono Orgánico Total Inicial.

COT_f : Carbono Orgánico Total Final.

ξ : Costo de la energía eléctrica en México.

ϕ : Precio del electrolito.

E_{cel} : Potencial de la celda.

V_{SFAb} : Volumen de SFA (sulfato ferroso amoniacal) utilizado.

R^2_{adj} : Coeficiente de correlación ajustado.

R^2_{pre} : Coeficiente de correlación predicho.

J_{Lim} : Corriente límite.

1- Marco teórico

1.1 Metoprolol

1.1.1 Definición de metoprolol y su uso médico

El metoprolol (MET) es un fármaco utilizado para tratar la insuficiencia cardíaca, el infarto de miocardio, la fibrilación/aleteo auricular y la hipertensión (Scocco et al., 2007). El MET pertenece al grupo de los productos farmacéuticos β -bloqueadores, que son una clase de productos farmacéuticos muy consumidos utilizados para el tratamiento de enfermedades del sistema cardiovascular, los cuales consideran parte de los contaminantes emergentes (Avilés-García et al., 2022; Romero et al., 2015).

El MET se administra en una o varias dosis, ya sea solo o adicionado a una sal de tartrato. La dosis de MET va desde los 100 mg hasta 450 mg al día (Cunha, 2022). La excreción de MET ocurre principalmente a través de los riñones. La dosis letal en adultos es de 7.50 g y en niños 2.50 g.

1.1.2 Estructura y características del metoprolol

El MET es una molécula orgánica que pertenece a la clase de compuestos orgánicos conocidos como tirosoles y derivados (también llamados bencenoides). Su fórmula molecular es $C_{15}H_{25}NO_3$. En la Figura 1, se muestra la estructura molecular del metoprolol MET.

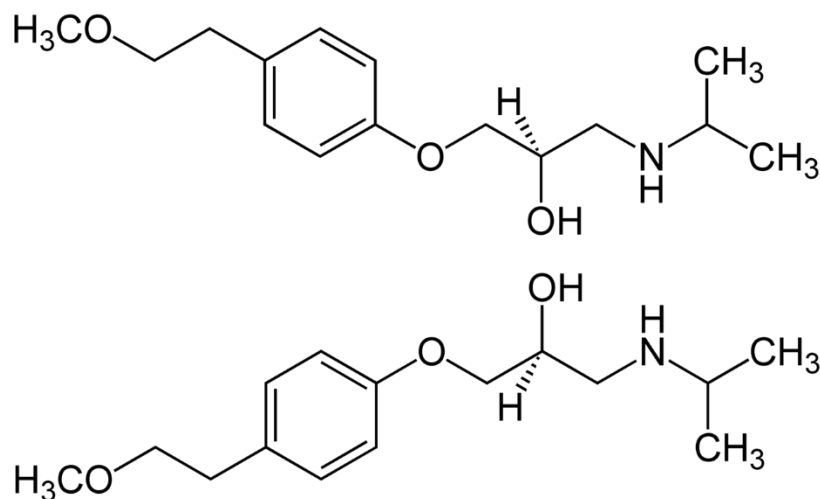


Figura 1. Estructura molecular del metoprolol (elaboración propia).

El MET consta de un estereocentro en su estructura y existen dos enantiómeros de este, el (*R*)-MET y el (*S*)-(MET). Estos enantiómeros se muestran en las Figuras 2 y 3.

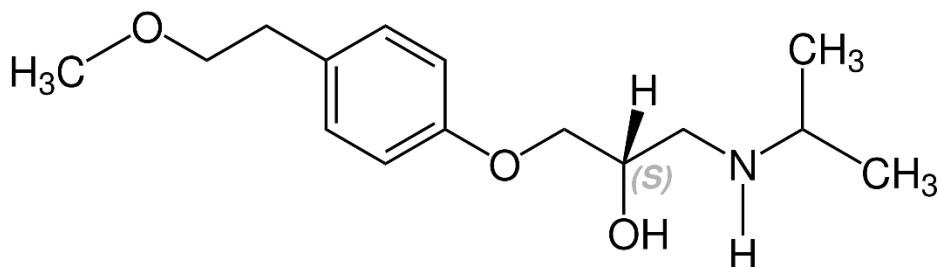


Figura 2. Enantiómero del MET carbono S (elaboración propia).

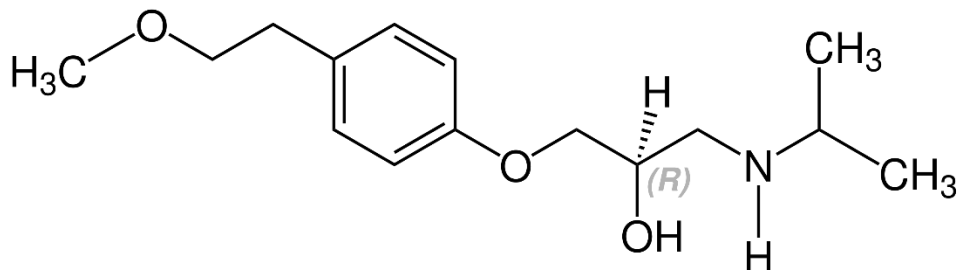


Figura 3. Enantiómero del MET de carbono R (elaboración propia).

El MET se presenta como un sólido blanco y en su forma comercial. En el cuerpo humano tiene una biodisponibilidad del 12%. El MET por lo general se encuentra asociado a una sal de tartrato, con la sal de tartrato su fórmula molecular es

C₃₄H₅₆N₂O₁₂. Con esta sal alcanza una biodisponibilidad del 50% (Current Medicine Group., 2000). Su solubilidad en agua es menor a 100 mg/mL y tiene un punto de fusión muy bajo, alrededor de 45 grados Celsius. En este trabajo se utilizó tartrato de MET, su estructura molecular se muestra en la Figura 4.

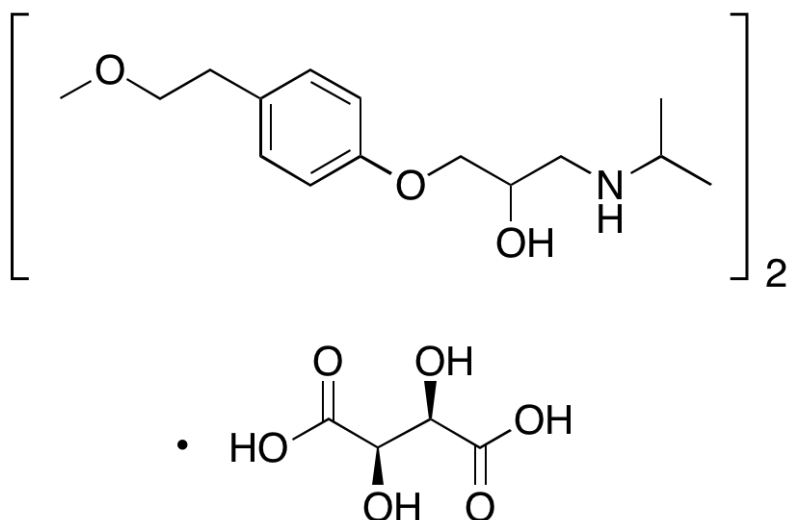


Figura 4. Tartrato de MET (elaboración propia).

1.1.3 El MET, un contaminante emergente

Los contaminantes emergentes son compuestos de diversa naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, son de difícil degradación por medios naturales, tienen efectos potenciales adversos sobre la salud humana y la del medio ambiente (Gil et al., 2012; Pérez et al., 2012; Nolasco, 2014; Patiño, 2014; Quero-Pastor et al., 2014; Azahara, 2016; Ali et al., 2018).

Generalmente, los contaminantes emergentes se clasifican en seis grupos: retardantes de llama bromados; parafinas cloradas; pesticidas polares; drogas de abuso; compuestos perfluorados, y, por último, el grupo al que pertenece el MET, los productos de cuidado personal y farmacéuticos.

Una gran cantidad de productos farmacéuticos se consumen en todo el mundo, por lo que se han encontrado en aguas residuales de hospitales, hogares e industrias farmacéuticas (Avilés-García et al., 2022). La concentración de estos fármacos en los efluentes acuosos varía desde menos de 1 mg/L hasta 100 mg/L, lo que genera un gran impacto en el medio ambiente debido a que presentan actividad biológica y

de difícil degradación natural, por lo que se denominan compuestos recalcitrantes o refractarios (Romero et al., 2015).

Los fármacos son contaminantes orgánicos emergentes y se ha reportado que estos son capaces de afectar el sistema endócrino, pueden perturbar las funciones hormonales, provocar la feminización y el hermafroditismo, además de disminuir la fertilidad. También pueden aumentar la incidencia de diferentes tipos de cáncer, entre otros efectos adversos para los organismos vivos (Rubio et al., 2013).

En un inicio los productos farmacéuticos no se consideraban contaminantes ambientales, se ignoraba su capacidad de acumulación en el ambiente y el descubrimiento de sus productos de transformación en suelo, agua, aire, tejidos vegetales y animales (Ericson et al., 2010; Cartagena, 2011). No obstante, en la actualidad, el hallazgo de fármacos en el medio acuático se ha convertido en una preocupación mundial. Entre los productos farmacéuticos hallados con mayor frecuencia en aguas residuales se encuentran los analgésicos, antihipertensivos (como el MET) y antibióticos, debido al incremento de su demanda a nivel global (Ericson et al., 2010; Gil et al., 2012). En general, se sabe poco o nada de la presencia e impacto de estos contaminantes en las distintas matrices ambientales, lo que constituye un motivo para su investigación (Pérez et al., 2012; Rubio et al., 2013; Muñoz, 2015).

El MET, al ser un compuesto excretado por la orina puede encontrarse como un contaminante en los cuerpos de agua, y ha sido detectado en aguas residuales provenientes tanto de la industria farmacéutica como doméstica (Avilés-García et al., 2022; Romero et al., 2015). Se han encontrado las siguientes concentraciones de MET en aguas residuales de diferente procedencia: 268 µg/L en Asia, 212 µg/L en Norte América y 5,762 µg/L en Europa (Tran et al., 2018). También se ha encontrado MET en lixiviados de vertederos en concentraciones desde 5.39 a 14.10 mg/L (Gao et al., 2020).

En el mundo la mayor parte de las aguas residuales no son tratadas, y las que lo son, no cuentan con los procesos necesarios para eliminar los contaminantes

emergentes (Tejada et al., 2014; Avilés-García et al., 2022; Tarpani & Azapagic, 2018).

1.2 Electroquímica

La electroquímica es la rama de la química que se encarga de estudiar la transformación entre la energía eléctrica y la energía química (Chang, 2002). La electroquímica puede utilizarse para muchas aplicaciones. La electrólisis de compuestos orgánicos (electro-oxidación) es una de estas aplicaciones y es el proceso que se utilizó en este trabajo.

Las tecnologías electroquímicas, como la electro-coagulación, la electro-flotación y la electro-oxidación han sido consideradas como una alternativa al tratamiento de aguas residuales (Núñez, 2006). En este trabajo se utilizó la electro-oxidación que se considera como un proceso de oxidación avanzada (POA).

1.2.1 Procesos de oxidación avanzada

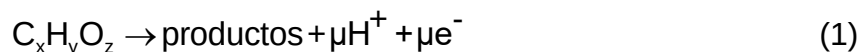
Los POA son una alternativa para la eliminación de contaminantes difíciles de degradar, que también se utilizan en el tratamiento terciario de aguas residuales. Los POA son procesos de tratamiento de aguas residuales, bajo condiciones de temperatura y presión cercanas a las ambientales, en los que se generan radicales $\bullet\text{OH}$ en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio (Loreto, 2019).

Los radicales $\bullet\text{OH}$ pueden ser generados por medios fotoquímicos y no fotoquímicos (Forero, 2005; García, 2009; Prados Joya, 2010; Piña, 2015). La electro-oxidación es un proceso no fotoquímico que produce radicales $\bullet\text{OH}$, en el que se utiliza la energía eléctrica para generar los radicales y oxidar un compuesto orgánico.

Los POA constan en dos etapas: 1) la generación de un oxidante, usualmente radicales $\bullet\text{OH}$, y 2) la reacción del oxidante con los contaminantes orgánicos presentes en el agua (Gómez, 2011). Los POA que utilizan procesos electroquímicos para la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ se conocen como procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA).

1.2.2 Electro-oxidación

La electro-oxidación es un PEOA que ocurre cuando a un compuesto orgánico en solución se le aplica una corriente eléctrica mediante los electrodos de una celda electrolítica, lo cual da lugar a la oxidación de la materia orgánica en disolución (Santos, 2017). La electro-oxidación del compuesto orgánico se da en el ánodo que genera protones y productos de la oxidación orgánica (ver ecuación 1) (Luo et al., 2021; Gutiérrez-Guerra et al., 2015). En la ecuación 1 el compuesto orgánico es representado por $C_xH_yO_z$.



El compuesto orgánico que se utilizó en este trabajo fue el tartrato de MET. En la electro-oxidación, los electrones se transfieren al tartrato de MET mediante la intervención de radicales $\bullet OH$, los cuales son agentes con un alto potencial oxidativo (Zabala, 2007).

1.2.3 Electrodos

Un electrodo consiste en un conductor eléctrico y este se encarga de hacer contacto con las partes no metálicas de un circuito, por lo general un electrolito. Si se encuentra en una celda electroquímica, el electrodo también se conoce como ánodo o cátodo dependiendo su polaridad (Díaz Felipe, 2008).

Los electrodos están hechos de materiales llamados electro-catalizadores, los cuales aumentan la eficiencia del proceso al desviar la vía de reacción a una energía de activación más baja (Rashid et al., 2015).

Muchos tipos de materiales como carbono o metales raros se han utilizado como electrodos para la descontaminación de aguas residuales. En los últimos 30 años se han estudiado otros materiales de electrodo y se ha descubierto mucho acerca de la relación estructura-reactividad de los electrodos.

En este trabajo se utilizaron electrodos de diamante dopado con boro (DDB) para llevar a cabo el proceso de electro-oxidación del tartrato de MET. Mas adelante se

describirán estos electrodos de DDB. A continuación, describiremos las celdas electroquímicas en donde se utilizan los electrodos electroquímicos.

1.2.4 Celdas electroquímicas

Para poder llevar a cabo la electro-oxidación se utiliza una celda electroquímica. Una celda electroquímica, es un instrumento que puede utilizarse para la degradación de compuestos mediante la acción de una corriente eléctrica (celda electrolítica), o bien para la generación de electricidad (celda galvánica). Una celda electroquímica clásica consiste en dos electrodos (ánodo y cátodo) inmersos en una solución electrolítica. En una celda electroquímica (galvánica o electrolítica) el *ánodo* es, por definición, el electrodo donde se efectúa la oxidación y el *cátodo* el electrodo donde se lleva a cabo la reducción (Chang, 2002). En la Tabla 1, se presentan las cargas que poseen los dos tipos de celdas electroquímicas.

Tabla 1. Carga de los electrodos en cada uno de los dos tipos de celdas electroquímicas.

CELDA ELECTROQUÍMICA	GALVÁNICA	ELECTROLÍTICA
CÁTODO	Positivo (reducción)	Negativo (reducción)
ÁNODO	Negativo (oxidación)	Positivo (oxidación)

Una celda electrolítica consiste en una celda electroquímica a la que se le aplica una corriente eléctrica para la descomposición de sustancias (Santos, 2017). A este proceso se le conoce como electrólisis (en este trabajo lo llamamos electro-oxidación) este proceso utiliza la energía eléctrica para inducir una reacción química no espontánea (Chang, 2002) que degrada algún compuesto de interés. El proceso electrolítico (electrólisis) consiste en hacer pasar una corriente eléctrica a través de un electrolito entre dos electrodos conductores denominados (ánodo y cátodo) para la degradación de compuestos (Díaz, 2008). Las cargas positivas se mueven hacia el cátodo y las negativas al ánodo (Chisholm & Cronin, 2016).

En el proceso de electrólisis los electrones fluyen desde el ánodo, que tiene un exceso de electrones (carga negativa), hacia el cátodo, que tiene un déficit de electrones (carga positiva) (Chang, 2002; Santos, 2017). En la Figura 5 podemos ver la configuración de una celda electrolítica típica.

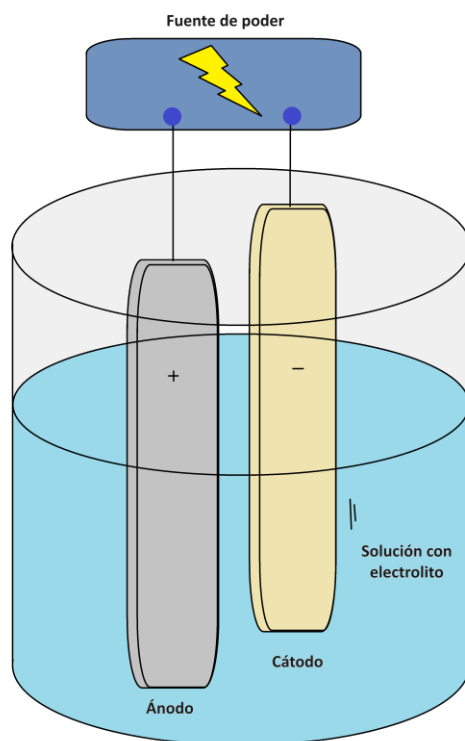


Figura 5. Diagrama de una celda electrolítica (elaboración propia).

1.2.5 Electrodos de diamante dopado con boro

El diamante es un material poco conductor de la electricidad, esto debido al arreglo atómico particular en esta forma alotrópica del carbono, en donde los átomos de carbono están unidos mediante hibridación sp^3 , lo cual le otorga una alta dureza y una estructura cristalina, pero lo hace un muy mal conductor de la electricidad (Song et al., 2019; Montilla et al., 2014). Para que el diamante se vuelva un buen conductor eléctrico se necesita dopar su estructura atómica con átomos de boro, cuyo caso adquiere propiedades electrónicas semimetálicas, lo que aumenta su utilidad en reacciones electroquímicas (Piña, 2015).

Los electrodos de DDB son los electrodos a base de carbono más nuevos con excelentes características electroquímicas, las que destacan una alta estabilidad anódica y conductividad aceptable. Además, estos electrodos son inertes y cuenta con una baja capacidad de adsorción, lo cual lo hace ideal para reacciones de oxidación de compuestos orgánicos a mediante la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ (Garcia-Segura et al., 2015; Montilla et al., 2014).

Existen muchos tipos de electrodos que se utilizan para las reacciones electroquímicas; algunos de los más usados son los electrodos de platino (Pt), óxido de plomo (PbO_2), grafito, titanio (Ti), dióxido de estaño (SnO_2) y de acero inoxidable (ACINOX).

Otra característica muy importante de los electrodos de DDB es que generan alta concentración de radicales $\bullet\text{OH}$ los cuales no son consumidos por el mismo electrodo (García-Orozco et al., 2020).

En la Figura 6 se muestra el mecanismo de oxidación del agua a través de la utilización de electrodos de DDB. Los electrodos de DDB oxidan el agua y producen radicales $\bullet\text{OH}$ a la vez que se liberan electrones y se producen hidronios (Michaud et al., 2003). Los radicales $\bullet\text{OH}$ poseen un elevado potencial oxidante, de modo que permiten oxidar compuestos orgánicos recalcitrantes presentes en el agua. Los radicales $\bullet\text{OH}$ que se generan, además de descomponer los contaminantes del agua, también pueden participar en reacciones secundarias que no son positivas para la reacción de descomposición de compuestos orgánicos. Los radicales $\bullet\text{OH}$ pueden oxidar el electrolito soporte que se utiliza para mejorar la transferencia de carga. Por ejemplo, cuando se usa sulfato de sodio como electrolito soporte los radicales $\bullet\text{OH}$ pueden descomponerlo en radical sulfato y ion persulfato (Ganiyu & Martínez-Huitle, 2019). Los $\bullet\text{OH}$ también pueden formar peróxido de hidrógeno, el cual también es un potente oxidante de compuestos orgánicos, aunque de menor fuerza que el radical $\bullet\text{OH}$ (Qiang et al., 2002), de modo que su formación es indeseable. La formación de ozono y la corrosión de los electrodos de DDB son otras de las reacciones secundarias en las que puede participar los radicales $\bullet\text{OH}$.

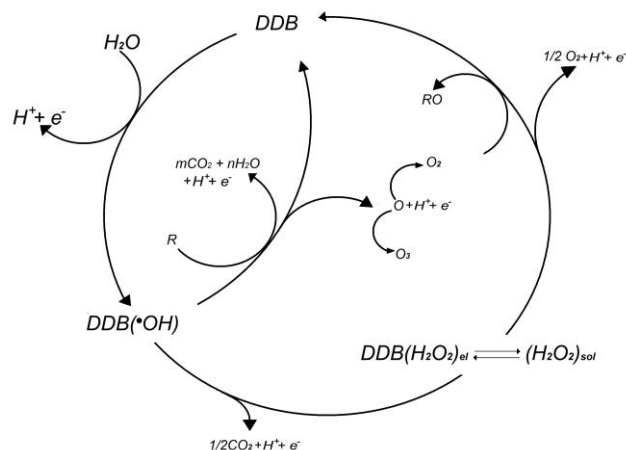


Figura 6. Mecanismo de oxidación del agua por electrodos de DDB (elaboración propia).

En la Tabla 2, se resumen las ventajas y desventajas de los materiales para la fabricación de electrodos que se utilizan con mayor frecuencia en los tratamientos electroquímicos de contaminantes presentes en agua (Muddemann et al., 2019).

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los electrodos más utilizados (Muddemann et al., 2019).

Material del electrodo	Ventajas	Desventajas
ACINOX	Resistentes a la corrosión Barato y fácil de conseguir	Baja conductividad de corriente
Grafito	Buena conductividad eléctrica	No resisten corrientes elevadas
Pt	Alta conductividad eléctrica y buena oxidación directa, alta estabilidad química.	Costoso
PbO ₂	Bajo costo, buena conductividad	Susceptible a la corrosión, peligrosos para la salud y el ambiente por contener plomo
Ti	Resistente a la corrosión, alta conductividad.	Precio elevado
SnO ₂	Electroquímicamente inerte Baja capacidad de absorción	Costo elevado y sufre corrosión
DDB	Buena conductividad, resistentes a la corrosión, excelente durabilidad, no reactivo	Caro

1.2.6 Voltamperometría

La voltamperometría es una técnica electroquímica que consiste en aplicar un potencial eléctrico a un electrodo de trabajo sumergido en la solución que contiene un electrolito mientras se monitorea la intensidad de corriente que circula por el electrodo (Faulkner, 2000). La voltamperometría cíclica es utilizada para determinar el tipo de reacción que sigue un compuesto en específico. La información sobre un compuesto se obtiene midiendo la corriente cuando se modifica el potencial (Heineman & Kissinger, 1996).

1.3 Optimización de procesos

La optimización puede definirse como un recurso basado en instrucciones que permiten mejorar los resultados de un procedimiento. Científicamente, estas instrucciones se expresan a través de métodos matemáticos que permiten maximizar o minimizar alguna propiedad específica del sistema en estudio.

La optimización de un proceso puede realizarse utilizando dos diferentes formas: la metodología tradicional y la basada en un diseño estadístico de experimentos. La metodología tradicional consiste en analizar la variable de respuesta variando un factor cada vez, de modo que se observa la influencia de ese factor. Las desventajas de la metodología tradicional es que no nos proporciona información acerca de la interacción de un factor con los otros factores, o acerca de cómo estas interacciones afectan a la respuesta, además de que no proporciona la posición del óptimo, que, si bien puede intuirse, no tiene por qué ser el real (Sánchez, 2015).

Por otro lado, con el método de diseño estadístico experimental se puede variar más de un factor en cada experimento, lo que permite obtener información sobre las interacciones entre factores, y reducir el número de pruebas o experimentos a realizar (Ferré & Rius, 2002). El fin de un diseño estadístico es obtener la máxima información posible con el menor número de pruebas y centrarse únicamente en la recolección de la información estrictamente necesaria (Sánchez, 2015).

1.3.1 Optimización por metodología de superficie de respuesta

La metodología de superficie de respuesta (MSR) son técnicas matemáticas y estadísticas que tienen como fin modelar y analizar problemas en los que una

variable es influenciada por otras (Montgomery, 2013). La MSR es la herramienta numérica preferida para realizar un análisis estadístico de la influencia de las variables de un proceso y para determinar los entornos operativos óptimos con una cantidad relativamente pequeña de experimentos (Regalado-Méndez et al., 2020; Yepes, 2016; Eyjolfsson, 2015; Gutiérrez-Guerra et al., 2015).

La MSR consiste en cuatro pasos principales (Gutiérrez-Guerra et al., 2015).

1. Identificación de las variables de operación que más influyen en el proceso que deseamos medir.
2. Elección del diseño experimental.
3. Aproximación de los datos obtenidos del diseño a un polinomio de primer, segundo o tercer orden.
4. Graficar el modelo y analizar los datos para obtener el óptimo.

En el paso 1 se identifican las variables o factores que tienen mayor influencia sobre el proceso de interés. Debe cumplirse que cada respuesta sea medible y que los factores tengan niveles (deben de poder aumentarse o disminuirse y que este cambio afecte al proceso de forma que este efecto pueda ser medible) (Montgomery, 2013). En este trabajo los factores que se utilizaron fueron el pH inicial, la intensidad de corriente y la velocidad de flujo.

El paso 2, consiste en elegir un diseño experimental que pueda modelar el experimento. La MSR requiere diseños experimentales factoriales, debido a que en este tipo de diseños los factores que afectan a la respuesta se representan por niveles lo cual ayuda a ver el efecto del cambio de nivel del factor en la respuesta del proceso de interés (Ashenden et al., 2003). El diseño experimental más utilizado es el Diseño Central Compuesto Rotatorio (DCCR), que es el que se utilizó en este trabajo y se describirá más adelante.

En el paso 3 se utilizan los datos obtenidos del modelo para ajustarlos a un polinomio de primer, segundo o tercer orden, según sea el caso. Este ajuste se realiza por medio del método de mínimos cuadrados (Montgomery, 2013; Yaguas,

2017). A continuación, se muestra el polinomio general empleado (Ec. 2), al cual se quitan o se agregan términos dependiendo del orden del polinomio.

$$\begin{aligned} \eta = & \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n \beta_{iii} x_i^3 \\ & + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} x_i^2 x_j + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{m=j+1}^n \beta_{ijm} x_i x_j x_m + \varepsilon \end{aligned} \quad (2)$$

Donde η es la respuesta, β es el coeficiente de las variables y x es el valor de la variable. Si bien el modelo polinomial no es una aproximación exacta de la verdadera relación funcional en todo el espacio de las variables independientes, suele funcionar bastante bien para una región relativamente pequeña.

En el paso 4 se obtiene la superficie de respuesta, que consiste en una representación gráfica del polinomio obtenido. A fin de encontrar los puntos óptimos en la superficie se utiliza el método de máximo ascenso.

El uso del MSR permite la representación gráfica de una respuesta en forma de una superficie, y es útil para la modelización y análisis en aplicaciones en las que una respuesta de interés es influenciada por distintas variables, cuyo fin es optimizar esta respuesta (Gutiérrez-Guerra et al., 2015). Es decir, una superficie de respuesta es una representación geométrica de una variable de respuesta trazada como una función de las variables independientes (Wagner et al., 2014).

El objetivo final del empleo de la MSR es conocer los valores de los factores que optimizan la variable de respuesta. La MSR pretende localizar las condiciones óptimas de operación del proceso (Yepes, 2016), además de que es una herramienta que se ha utilizado ampliamente en el desarrollo de procesos industriales y en el desarrollo tecnológico. La ecuación de respuesta cuadrática se puede representar como una superficie en tres dimensiones, la cual se muestra como curvas de nivel, donde las líneas con valores de respuesta iguales son como alturas iguales en un mapa de relieve (Kuehl, 2001).

1.3.3 Diseño Central Compuesto Rotatorio

Box y Wilson (1951) propusieron un modelo de diseño experimental llamado DCCR. Este tipo de diseño experimental fue propuesto como una alternativa a los diseños factoriales 3^k . Un diseño DCCR consiste básicamente en un núcleo factorial 2^k , cuyos niveles de los factores se codifican con + y -, o también pueden representarse como +1 y -1. En la Figura 7 se representa de manera gráfica un diseño o núcleo experimental 2^k , con 3 factores (A, B y C).

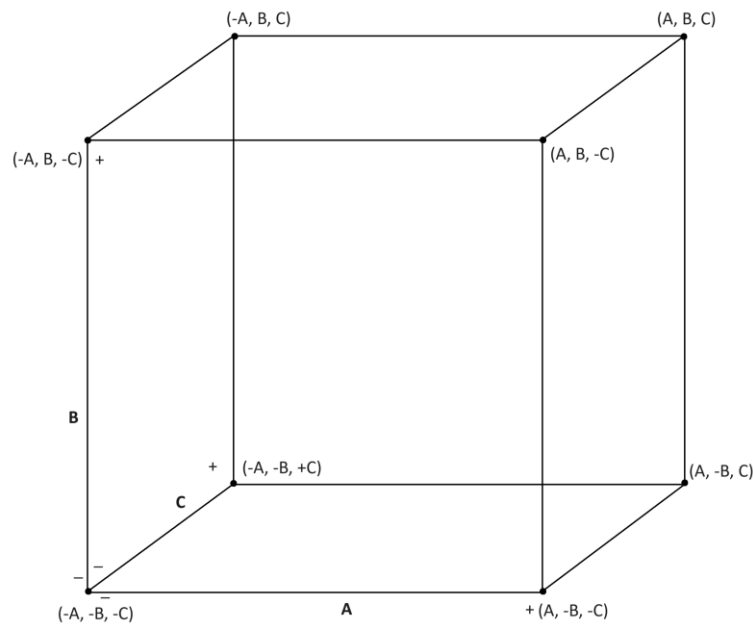


Figura 7. Núcleo factorial 2^k para 3 factores (elaboración propia).

A este núcleo factorial se le agregan "k" puntos centrales (un punto central por cada factor). Así, un punto central de un factor es el nivel medio entre +1 y -1, o sea, 0. Por ejemplo, si un factor pasa de 2 como valor mínimo (-1) a 4 como valor máximo (+1), su punto central sería 3 (0). Estos puntos van al centro del diseño 2^k . Por último, al núcleo factorial también se le agregan $2k$ puntos axiales, también llamados puntos estrella. En la Figura 8 se muestra cómo se arma un diseño experimental CCR al sumar los tres tipos de experimentos para 3 factores (o sea que $k = 3$) (Montgomery, 2013).

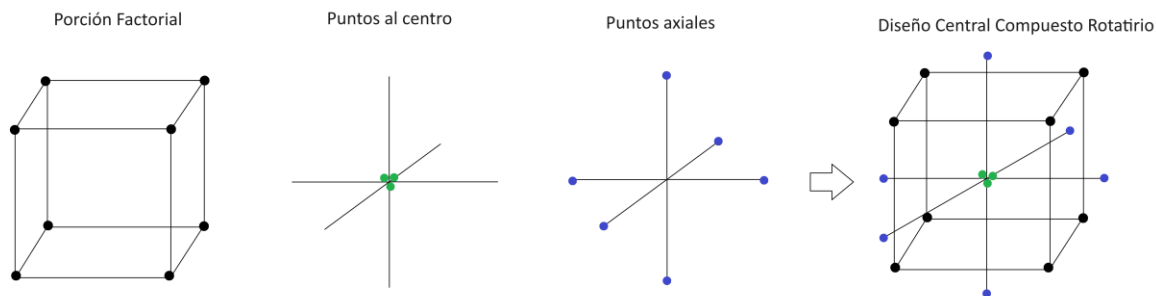


Figura 8. Combinación de experimentos para formar un diseño CCR (elaboración propia).

2. Antecedentes

Al tratarse de un fármaco de amplio uso, el MET puede llegar a encontrarse en las aguas residuales (Leyva et al., 2019; Romero et al., 2015). Ya que las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) no tienen los procesos necesarios para eliminarlos de manera eficiente (Leyva et al., 2019), se vuelve urgente el desarrollo de POAs que puedan ser aplicables para eliminar estos compuestos. En este sentido, la eliminación de MET ya ha sido estudiada a través de diferentes POAs, principalmente mediante procesos de fotocátalisis y luz UV. En la Tabla 3 se presenta un resumen de los trabajos de investigación realizados para la degradación de MET mediante POAs. A continuación, se describen, de manera resumida, los trabajos mencionados en la Tabla 3.

En 2015, Cavalcante et al., realizaron la fotocátalisis de MET en un foto-reactor tubular con un volumen de 1 L, utilizando una concentración de MET de 50mg/L. Obtuvieron un porcentaje de degradación del 70% a los 180 min de reacción. El proceso se llevó a cabo a un pH de 6.3.

En el mismo año Romero et al., realizaron el proceso de foto-Fenton para la degradación de MET en un reactor por lotes con un volumen total de 2 L y una concentración de MET de 50 mg/L. La reacción se llevó a cabo a un pH de 6.20 y se obtuvo el 100% de degradación a los 3 min de operación. El porcentaje máximo de mineralización en este trabajo fue de 84% a los 150 min.

Leyva et al., en 2019 investigaron la degradación fotocatalítica de MET en TiO_2 . Eligieron el MET como compuesto modelo ya que su estructura es bastante similar

a varios compuestos utilizados como β bloqueadores. La degradación del MET en función del tiempo se investigó mediante varias técnicas analíticas. Al analizar las mezclas de degradación mediante el analizador de carbono orgánico total (COT) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), se evidenció que después de una hora de irradiación, el MET se transformó en otros compuestos más recalcitrantes. Los últimos intermediarios se degradaron lentamente logrando una mineralización del 80% después de cuatro horas de irradiación. Los estudios de espectroscopía infrarroja (IR) y ultravioleta-visible (UV-vis) indicaron que el MET se transforma primero en varios compuestos aromáticos hidroxilados. Finalmente, después de varias horas de irradiación, estos compuestos se transforman en ácidos insaturados de bajo peso molecular.

En 2020, Gao et al. llevaron a cabo un proceso UV-H₂O₂ en un reactor por lotes de 150 mL a 20°C obteniendo un 94% de remoción a los 15 min, partiendo de una concentración inicial de 5 mg/L de MET.

En 2021, Yang et al. realizaron un proceso de bio-electro-Fenton para la degradación de MET a una concentración inicial de 1000 mg/L en un reactor por lotes de 180 mL. Se obtuvo un porcentaje de degradación de 65% a los 720 min a un pH de 3.

En el 2021, Piedra López et al. realizaron la fotólisis de MET a una concentración inicial de 20 mg/L. Se utilizó como catalizador titanio-zeolita modificada y se obtuvo un 100% de degradación. El reactor tenía una capacidad de 100 mL de volumen y operó a un pH de 3.

En 2022, Avilés-García et al. llevaron a cabo la degradación de MET mediante el proceso de fotocátalisis a un pH levemente ácido. Utilizaron una concentración inicial de MET de 50 mg/L. A los 35 min de operación obtuvieron un porcentaje de degradación del 92% y, a los 100 min, la mineralización del MET fue de 25%.

Tabla 3. Procesos de degradación de MET.

POA	Características del proceso	[] de MET	% de degradación	% de mineralización	Volumen	pH	Referencia
Fotocatálisis	Foto-reactor tubular (24 cm de longitud, 2,11 cm de diámetro, 0,078 L de volumen iluminado). Caudal de 0.65 L/min	50 mg/L	70% (180 min)	-----	1 L	6.3	Cavalcante et al., 2015
Foto-Fenton	Recipiente termostático (diámetro interior 11 cm, altura 23 cm), equipado con tres lámparas de 8 W Reactor Batch	50 mg/L	100% (3 min)	84% (150 min)	2 L	6.2	Romero et al., 2015
Fotocatálisis	Reactor de tubular de vidrio Pírex (400 mL) iluminado con cuatro lámparas UV-A de 15 W. Se utilizó TiO ₂	-----	-----	80% (240 min)	0.25 L	5.7	Leyva et al., 2019
UV-H₂O₂	Vaso de precipitados de cuarzo de 150 ml. Dos lámparas UV de Hg de baja presión (4 W). Temperatura 20°C Reactor batch	5 mg/L	94% (15 min)	-----	0.1 L	8	Gao et al., 2020
Bio-Electro-Fenton	Reactor de dos cámaras separados por una membrana. No informan sobre el material de los electrodos. Reactor Batch.	1000 mg/L	65% (720min)	-----	0.180 L	3	Yang et al., 2021
UV-T/MZ	No se muestran las características del reactor. Catalizador de titanio-zeolita modificada (T/MZ) como catalizador.	20 mg/L	100%	-----	0.1 L	3	Piedra López et al., 2021
Foto-oxidación	Reactor cilíndrico (tipo batch) de 2.5 cm de ancho. Temperatura cte: 25°C Catalizador TiO ₂ dopado con Cu ²⁺	50 mg/L	92% (35 min)	25% (100 min)	0.1 L	----	Avilés-García et al., 2022

3. Justificación

Los productos farmacéuticos se consumen en grandes cantidades, impulsados por el aumento de la demanda de medicamentos para tratar enfermedades crónicas (Krakkó et al., 2021 & Zhan et al., 2021), por lo que es inevitable que estos fármacos terminen en el medio ambiente como contaminantes. Los productos farmacéuticos, como es de esperarse, se han encontrado en las aguas residuales de hospitales, hogares e industrias farmacéuticas (Avilés-García et al., 2022), e incluso se han llegado a encontrar en agua potable (Leyva et al., 2019).

La hipertensión es una enfermedad que afecta a la sociedad moderna, de la cual se estima que en el mundo hay 1280 millones de adultos de 30 a 79 años con hipertensión (OMS, 2023) de las que 30 millones de personas la padecen en México (Secretaría de Salud, 2022). El MET es un fármaco muy utilizado para tratar la hipertensión y el cuerpo humano absorbe solo el 50%. Ya que las PTAR no pueden degradar estos contaminantes de manera eficiente, es inevitable que terminen en el medio ambiente. Evidencia de esto es que el MET ha sido detectado en aguas residuales tanto de la industria farmacéutica como domésticas (Avilés-García et al., 2022 & Romero et al., 2015), así como en lixiviados de rellenos sanitarios (Gao et al., 2020).

Es importante eliminar estos compuestos de las aguas residuales, debido a que son considerados como Compuestos Orgánicos Emergentes (COE), los cuales, se ha reportado, son capaces de afectar el sistema endócrino: puede perturbar las funciones hormonales, provocar la feminización y el hermafroditismo, además de disminuir la fertilidad. También pueden aumentar la incidencia de diferentes tipos de cáncer, entre otros efectos (Rubio et al. 2013). Es de suma importancia diseñar y probar tratamientos para remover estos contaminantes del agua. Por esta razón, se realizó la degradación de tartrato de MET mediante un proceso de electrooxidación, el cual es un POA que podría implementarse en el sistema de tratamiento de una PTAR, como un tratamiento terciario, que complementa a los tratamientos tradicionales que no son capaces de eliminar a los COE. No existen estudios que demuestren la eficacia de la eliminación del MET mediante el proceso de electro-

oxidación utilizando electrodos de DDB, ni tampoco que hallan optimizado los parámetros del proceso, aunque este procedimiento se ha realizado con otros fármacos y ha dado buenos resultados en la eliminación de éstos. El proceso de electrooxidación que utiliza electrodos DDB en la configuración de reactor de flujo puede operar volúmenes más grandes de agua que otros procesos, además de que es capaz de eliminar otros contaminantes orgánicos del agua.

4. Hipótesis

La electro-oxidación en un reactor electroquímico de flujo equipado con electrodos de DDB, es un proceso eficiente para la degradación de MET. La MSR permitirá obtener las condiciones óptimas de operación (intensidad de corriente, pH inicial y flujo volumétrico) de un reactor de flujo para la electro-oxidación de tartrato de MET. Se espera obtener más de 90% de mineralización al utilizar electrodos de DDB.

5. Objetivos

5.1 Objetivo general

Establecer las condiciones óptimas de operación (intensidad de corriente, pH inicial, y flujo volumétrico) del reactor de flujo para la degradación electroquímica de MET a través de la MSR para demostrar que el uso de electrodos de DDB permite obtener al menos un 90% de mineralización de tartrato de MET.

5.2 Objetivos específicos

- Caracterización fisicoquímica de soluciones acuosas de tartrato de MET.
- Determinar el tipo de reacción que tiene lugar durante la degradación de tartrato MET en el electrodo de DDB por medio de la voltamperometría cíclica.
- Modelar las eficiencias de remoción de Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Carbono Orgánico Total (COT) con base en un DCCR.
- Encontrar las condiciones óptimas de operación que maximicen la eficiencia de remoción de DQO (ERDQO) y la eficiencia de remoción del COT (ERCOT).
- Validar experimentalmente las condiciones óptimas teóricas.

- Estimar el consumo de energía en la electro-oxidación de tartrato de MET en las condiciones óptimas de trabajo.
- Estimar el costo total del proceso de electro-oxidación de tartrato de MET.

6. Materiales y métodos

A continuación, se describe la metodología experimental seguida para alcanzar los objetivos planeados (Figura 9). Los experimentos se dividieron en dos partes: la primera parte consistió en el análisis del tipo de reacción mediante la técnica de voltamperometría cíclica. Para esto se utilizó una celda electroquímica con un sistema de 3 electrodos, a la cual se le agregó una solución de 50 mg/L de tartrato de MET más electrolito (0.1 M) y se realizaron las pruebas.

La segunda parte de la metodología consistió en el proceso de electro-oxidación y optimización. Como primer paso se realizó el diseño experimental a seguir, el cual fue un DCCR para optimizar los parámetros de operación del reactor de flujo, pH inicial, intensidad de corriente y flujo volumétrico, dando un total de 17 experimentos a realizar. Una vez obtenido el número de experimentos a realizar, se procedió a probar el reactor y los métodos para realizar los experimentos, se probó y corrigió el funcionamiento del reactor, del equipo de medición de COT y de la técnica para la medición de la DQO. Se realizaron los experimentos y se calculó la ERDQO y ERCOT para cada experimento, para después encontrar los valores óptimos. La metodología se muestra en la Figura 9.

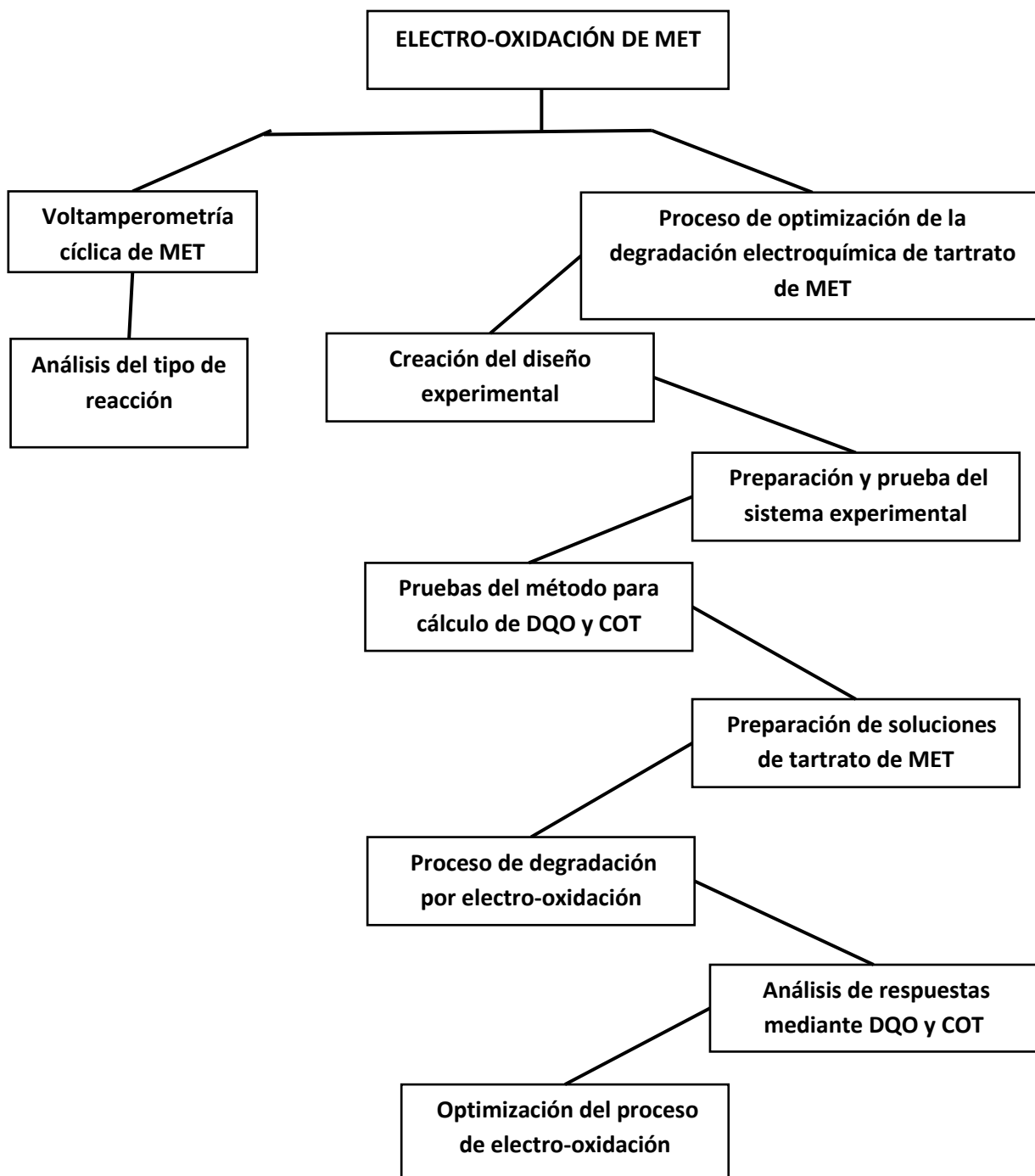


Figura 9. Diagrama de metodología (elaboración propia).

6.1 Determinación del tipo de reacción por Voltamperometría Cíclica

La determinación del tipo de reacción de oxidación-reducción de tartrato de MET se realizó a través de un estudio de Voltamperometría Cíclica. Para este estudio se usó una celda electroquímica sin división con un volumen de 100 mL. El sistema estuvo compuesto por tres electrodos: un electrodo de DDB, un electrodo de plata/cloruro de plata y un electrodo de grafito. El primero funcionó como electrodo de trabajo, el segundo como electrodo de referencia y el tercero, como contraelectrodo. Estos electrodos se conectaron a un potenciostato-galvanostato y se programó la ventana de potencial de -1 V hasta 1.5 V y una velocidad de barrido de 100 mV/s. Posteriormente, se graficó el voltamperograma resultante en donde se observó la corriente máxima de oxidación (o reducción según sea el caso) del tartrato de MET.

6.2 Configuración experimental

La configuración experimental que se utilizó se muestra en la Figura 10. El sistema electroquímico consistió en un tanque de almacenamiento con una capacidad de 2.5 L, una bomba eléctrica de tipo centrífuga, la cual se encargó de impulsar el fluido a través del sistema, un rotámetro para medir y controlar el flujo, una fuente de poder de corriente directa para proporcionar el amperaje adecuado y el reactor tipo filtro prensa equipada con dos electrodos de DDB.

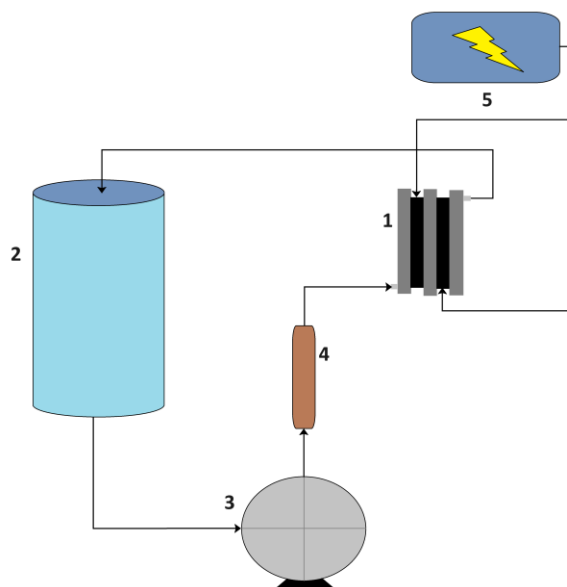


Figura 10. Configuración experimental. 1. Reactor de flujo equipado con DDB; 2. Tanque de almacenamiento; 3. Bomba de recirculación; 4. Rotámetro y 5. Fuente de poder de corriente directa (elaboración propia).

6.3 Degradación electroquímica de MET y optimización

Se tomaron en cuenta tres factores para la utilización del DCCR de la electrooxidación del tartrato de MET: El pH inicial, la velocidad de flujo y la intensidad de corriente. Se eligieron los valores de estos factores que presentaron las mejores eficiencias de degradación en los procesos electroquímicos. Estos valores fueron un pH inicial entre 5 y 8, un flujo volumétrico entre 0.8 y 1.7 L/min y una intensidad de corriente entre 2.5 y 4.0 A. Estos factores fueron utilizados como niveles mínimos y máximos para realizar el DCCR y así optimizar el proceso de electrooxidación de tartrato de MET. El DCCR consistió en 2^k puntos factoriales, k puntos centrales y $2k$ puntos axiales, como se describió en la sección 1.3.3 (cada punto es una combinación de experimentos). Al tener tres factores (pH inicial, intensidad de corriente y flujo) el diseño experimental cuenta con 17 experimentos, de los cuales $2^3 = 8$ fueron puntos factoriales, 3 puntos centrales y $2(3) = 6$ puntos axiales. En la Tabla 5 se muestra el conjunto de experimentos (puntos), el cual incluye el DCCR de 17 experimentos antes descrito. Cada uno de estos

experimentos tuvo una duración de 7.5 horas. El volumen total del reactor fue de 2.5 L. Las soluciones de los experimentos fueron todas iguales, con una concentración de 50 mg/L de tartrato de MET y 0.1 M de sulfato de sodio.

Una vez realizado cada experimento, se procedió a calcular la DQO y el COT para cada prueba (ver las secciones 6.5 y 6.6 para más detalles sobre el cálculo de cada uno de esos parámetros). Con estos datos se calculó la ERDQO y la ERCOT con ayuda de las ecuaciones 3 y 4. Utilizando del software Desing Expert y los datos de eficiencia de remoción se procedió a optimizar el proceso de electrooxidación priorizando la máxima eficiencia de remoción para ambas respuestas (ERDQO y ERCOT). A continuación, se obtuvieron las ecuaciones de diseño (ecuaciones 11 y 12) con las que se modelaron los procesos de ERDQO y ERCOT. Después, con ayuda de estas ecuaciones y del software, se construyeron las superficies de respuesta que representan los dos procesos. Además, con el método del máximo ascenso se obtuvieron las condiciones óptimas de operación. A estos modelos se les realizó un análisis de varianza (ANOVA), se graficaron sus diagramas de perturbación, las gráficas de paridad y la deseabilidad del modelo. Por último, se calcularon los costos del proceso, así como el consumo de energía.

6.4 Soluciones sintéticas de tartrato de MET

Para cada experimento del DCCR se preparó una solución con un volumen de 2.5 L de tartrato de MET a una concentración de 50 mg/L (esta concentración se eligió porque es la que más se utiliza en la literatura (Cavalcante et al., 2015; Romero et al., 2015 & Avilés-García et al., 2022) en 0.1 M de sulfato de sodio. El pH inicial de las soluciones de Tartrato de MET se ajustó utilizando soluciones de 0.1 M NaOH o 0.1 M H₂SO₄ hasta alcanzar el pH adecuado para cada experimento del diseño experimental.

6.5 Análisis de la DQO

El análisis de la DQO para cada experimento se realizó utilizando el método estándar para análisis de aguas descrito por la Asociación Americana de Salud Pública, 2017. En este método se realiza la oxidación de la materia orgánica mediante la adición de dicromato de potasio en presencia de ácido sulfúrico

concentrado. Se añaden 2.5 mL de la solución problema y 1.5 mL de dicromato de potasio 0.25 N junto con un par de perlas de ebullición, después se añaden 3.5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente, se introduce la solución problema por dos horas en una estufa a 150°C. Por último, se deja enfriar y se agregan dos gotas de indicador de ferroína y se titula con sulfato ferroso amoniacal (SFA) 0.05N.

El cálculo de DQO se realizó midiendo el dicromato consumido, que se obtiene midiendo el sulfato ferroso amoniacal (SFA) que reaccionó y el dicromato que no se consumió en la reacción mediante la ecuación 3.

$$DQO = \frac{(V_{SFAb} - V_{SFAm})N_{SFA}(8000)}{V_m} \quad (3)$$

Donde V_{SFAb} es el volumen (en mL) de SFA usado para titular el blanco, el cual consistió en agua destilada utilizada para preparar las soluciones; V_{SFAm} es el volumen de SFA gastado en la muestra tratada en el proceso de electrooxidación; N_{SFA} es la normalidad del SFA, que fue de 0.05N y V_m fue el volumen de muestra utilizado, el cual fue, en todos los casos, de 2.5 mL; 8000 es el peso miliequivalente del oxígeno por 1000 mL/L.

6.6 Análisis de COT

Para medir el grado de mineralización del proceso se realizó un análisis de COT utilizando un analizador de carbono marca Shimadzu (TOC-VCSH). El funcionamiento del analizador se basa en la oxidación catalítica a alta temperatura (680°C), con base en la NMX-AA-187-SCFI-2021. Se utilizaron 20 mL de muestra inicial y 20 de muestra final para el análisis. El cálculo del COT se realizó restando el carbono inorgánico (CI) al carbono total (CT), como se muestra en la ecuación 4.

$$COT = CT - CI \quad (4)$$

6.7 Análisis de condiciones óptimas

Una vez obtenidas las respuestas para la Tabla 5 de ERDQO y ERCOT, se procedió a obtener las condiciones óptimas teóricas de pH inicial, flujo volumétrico e intensidad de corriente a las cuales se maximiza degradación de tartrato de MET. A

continuación, se obtuvieron las ecuaciones de diseño, las superficies de respuesta, los diagramas de perturbación, las zonas de operación y las gráficas de paridad y perturbación. Para comprobar que las condiciones óptimas se ajustaran al proceso se realizaron tres pruebas utilizando dichas condiciones con el fin de medir el error de los datos experimentales y teóricos.

6.8 Estimación de costos y eficiencias

Para calcular los costos asociados al proceso es necesario calcular varios parámetros. Primero se calculan la ERCOT y la ERDQO, después el consumo de energía del reactor. Con los costos y consumos anteriores se calculó el costo total del proceso. Para calcular estos parámetros se utilizaron las siguientes ecuaciones.

6.8.1 Eficiencia de remoción de DQO

La ERDQO puede definirse como el porcentaje de remoción de la DQO que se alcanza en la muestra final y está dada por la ecuación 5.

$$ERDQO = \frac{DQO_i - DQO_f}{DQO_i} * 100 \quad (5)$$

Donde DQO_i es la DQO total al inicio del experimento y DQO_f es la DQO al final del experimento.

6.8.2 Eficiencia de remoción de COT

La ERCOT, que también puede llamarse eficiencia de mineralización se define como el porcentaje de remoción de COT que se alcanza al terminar un experimento y está dada por la ecuación 6:

$$ERCOT = \frac{COT_i - COT_f}{COT_i} * 100 \quad (6)$$

Donde COT_i es el COT al comenzar el experimento, y COT_f es el COT al finalizar el experimento.

6.8.3 Consumo de energía

Para conocer los costos del proceso es necesario calcular el consumo de energía (C_E) que utiliza el reactor de flujo, esto utilizando la ecuación 7 y 8.

$$C_E = \frac{(E_{CEL})(I)(t)}{V_S(\Delta COT)} \quad (7)$$

$$C_E = \frac{(E_{CEL})(I)(t)}{V_S(\Delta DQO)} \quad (8)$$

Donde E_{CEL} es el potencial promedio de la celda en volts, I es la intensidad de corriente en A, t es el tiempo de reacción en h. V_S es el volumen de tratamiento en L y ΔCOT es la diferencia de carbono total al inicio y al final del proceso en mg/L, y la ΔDQO es la diferencia entre la DQO al inicio y al final del proceso en mg O_2 /L. El consumo de energía es expresado como la cantidad de energía utilizada por cada mg de COT o DQO removido o eliminado.

6.9.4 Costo total del proceso

El costo total del proceso (C_{total}) en pesos mexicanos (\$MXN), se calculó sumando los costos asociados al proceso de electro-oxidación de MET (ecuación 9) donde ξ es el precio de la energía en San Pedro Pochutla, Oaxaca. f es el precio del electrolito. En la ecuación 10, CE_c es el costo basado en la energía consumida y se calcula multiplicando el potencial de la celda por la corriente aplicada y el tiempo de operación, todo dividido por el volumen total de la solución. La concentración de

electrolito ($C_{\text{Electrolito}}$) se calculó dividiendo la cantidad de electrolito utilizada ($q_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$) entre el volumen total de disolución (V_s).

$$C_{\text{total}} = \xi C_E + C_{\text{electrolito}} \quad (9)$$

$$CE_C = \frac{(E_{\text{cel}})(I)(t)}{V_s} \quad (10)$$

$$C_{\text{Electrolito}} = \frac{q_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{V_s} \quad (11)$$

7. Resultados y discusión

7.1 Caracterización fisicoquímica del MET

En la Tabla 4 se presentan las propiedades fisicoquímicas más importantes del MET, además de algunos parámetros utilizados en los experimentos.

Tabla 4. Propiedades Físico-químicas del MET y Tartrato de MET.

Metoprolol		
		Referencia
Peso molecular MET	267.36 g/mol	(CNIB, 2024)
Peso molecular del tartrato de MET	684.20 g/mol	(CNIB, 2024)
Punto de fusión de MET	298°C	(CNIB, 2024)
DQO teórico de tartrato de MET [50mg/L]	98.13 mg O ₂ /L	Calculado
COT teórico de tartrato de MET [50mg/L]	29.81 mg COT/L	Calculado
DQO real de tartrato de MET [50mg/L]	96 mgO ₂ /L	Medido
COT real de tartrato de MET [50mg/L]	31.53 mg COT/L	Medido
Formula de MET	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	(CNIB, 2024)
Tartrato de MET	C ₃₄ H ₅₆ N ₂ O ₁₂	(CNIB, 2024)
pH de solución de Tartrato de MET [50mg/L]	7	Medido
Solubilidad en agua de MET	>1000 mg/ml	(CNIB, 2024)

7.2 Resultados del estudio de Voltamperometría Cíclica

Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica del tartrato de MET con electrodos de DDB para saber qué tipo de reacción redox se llevaba a cabo (ver sección 6.1 para más detalle). Se utilizó una concentración de 50 mg/L de tartrato de MET y 0.1 M de sulfato de sodio de electrolito soporte para este estudio. La velocidad de barrido utilizada fue de 100 mV/s. En la Figura 11 se muestra el voltamperograma resultante, en el que puede observarse la línea correspondiente al blanco (línea color negra), la cual no presenta ningún indicio de reacción redox dado que la solución no contiene ningún compuesto orgánico oxidable; sólo contiene electrolito soporte, que es 0.1 M de sulfato de sodio. Por su parte, la línea roja, que corresponde al tartrato de MET, indica que ocurrió una reacción de oxidación de dicho compuesto en el electrolito soporte, dado que en esta línea se presenta un pico de oxidación con valores positivos de intensidad de corriente (0.003 y 0.0034 A/cm²) y un potencial entre 1.2 y 1.3 V. Por otro lado, puede afirmarse que la reacción del tartrato de MET es un proceso no reversible debido a que sólo hay un pico en el voltamperograma, el cual corresponde a una reacción de oxidación. Por

lo anterior, puede concluirse que el tartrato de MET sufrió una reacción oxidativa en la reacción electroquímica que se llevó a cabo en este estudio.

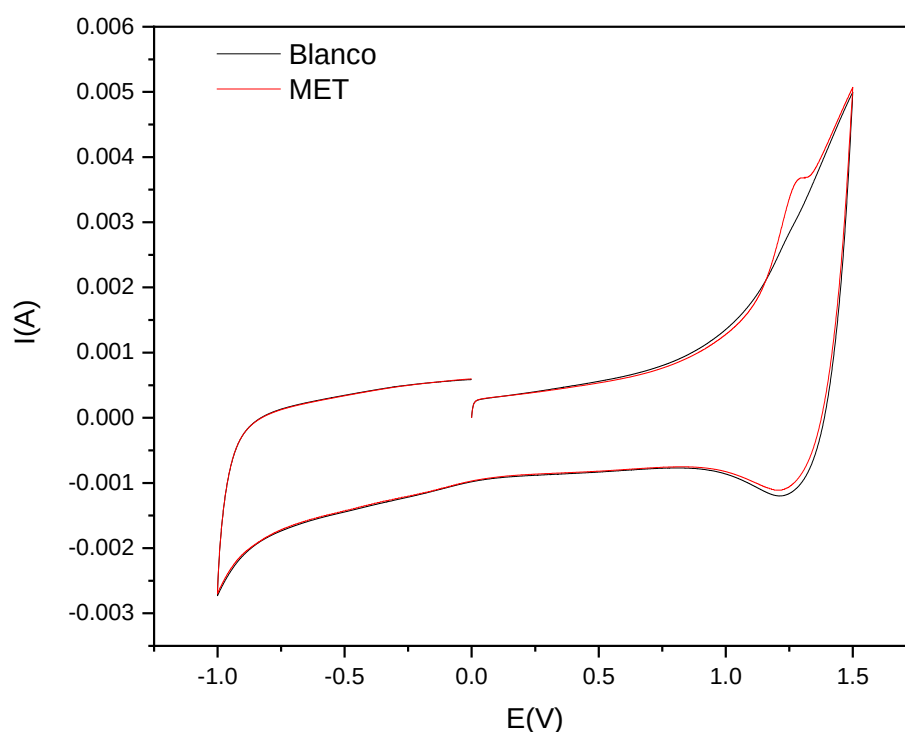


Figura 11. Voltamperometría cíclica del tartrato de MET (elaboración propia).

7.3 Electro-oxidación de tartrato de MET

7.3.1 Diseño experimental obtenido

A partir del diseño experimental CCR se obtuvieron 17 experimentos (dado que k es el número de factores en nuestro sistema ($k = 3$)), de los cuales, 8 experimentos fueron factoriales, 3 experimentos centrales y 6 experimentos axiales. En la Figura 12 podemos observar la distribución de los experimentos obtenidos en el espacio de diseño.

Los puntos rojos corresponden a la parte factorial del diseño experimental, los cuales son los experimentos o puntos factoriales (2^3). Los puntos azules son los experimentos centrales (3 puntos centrales) y los puntos verdes representan los experimentos axiales o puntos estrella ($2(3)$). El factor α para este diseño

experimental al ser de tres factores es de 1.68. Cada experimento tiene unas coordenadas en la ubicación espacial del cubo, que a su vez es la manera de codificar los experimentos. En la Tabla 5 se muestra el DCCR obtenido de 17 experimentos y la codificación de sus variables. En esta tabla también se muestran los resultados de ERDQO y ERCOT obtenidos al realizar los experimentos. Se tomaron muestras a 0 y 7.5 horas para realizar una medición de la DQO y hacer un análisis de COT.

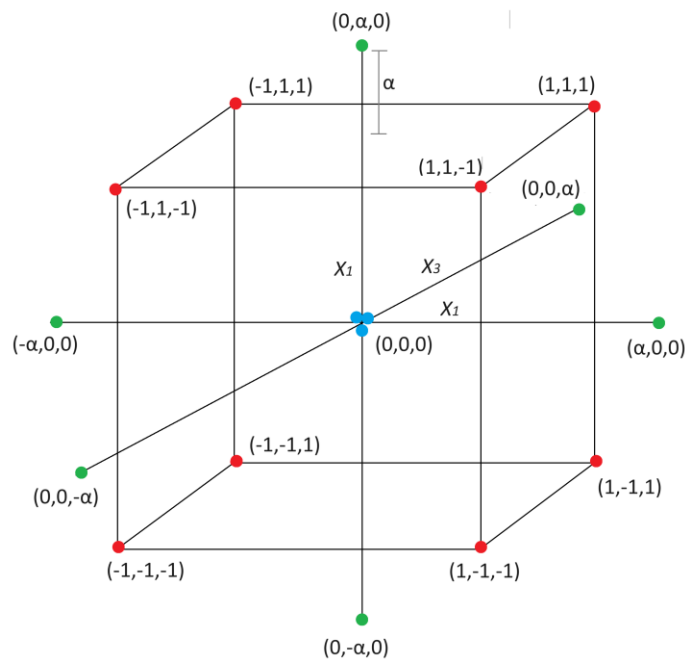


Figura 12. Distribución espacial de los experimentos del DCCR (elaboración propia).

En la Figura 12 el cubo representa la distribución espacial de los 17 experimentos mostrados en la Tabla 5, donde cada coordenada marcada en cada punto representa el valor de uno de los niveles de cada factor de manera codificada de la siguiente manera: -1 es el valor mínimo, 0 es el valor medio y 1 es el valor máximo.

Tabla 5. DCCR con sus variables codificadas y no codificadas, y las respuestas obtenidas para cada experimento.

Pruebas	Espacio	Variables codificadas			Variables no codificadas			Respuestas	
		X ₁	X ₂	X ₃	pH	I (A)	Q (L/min)	ERDQO (%)	ERCOT (%)
1	Factorial	-1.00	-1.00	-1.00	5.00	2.50	0.80	45.83	65.41
2	Factorial	1.00	-1.00	-1.00	8.00	2.50	0.80	51.00	67.29
3	Factorial	-1.00	1.00	-1.00	5.00	4.00	0.80	58.33	91.24
4	Factorial	1.00	1.00	-1.00	8.00	4.00	0.80	45.83	84.99
5	Factorial	-1.00	-1.00	1.00	5.00	2.50	1.70	37.50	59.64
6	Factorial	1.00	-1.00	1.00	8.00	2.50	1.70	58.33	77.02
7	Factorial	-1.00	1.00	1.00	5.00	4.00	1.70	50.00	82.86
8	Factorial	1.00	1.00	1.00	8.00	4.00	1.70	49.83	81.87
9	Central	0.00	0.00	0.00	6.50	3.25	1.25	52.17	70.91
10	Central	0.00	0.00	0.00	6.50	3.25	1.25	52.33	76.77
11	Central	0.00	0.00	0.00	6.50	3.25	1.25	50.67	79.82
12	Axial	0.00	-1.68	0.00	6.50	1.98	1.25	50	54.58
13	Axial	1.68	0.00	0.00	9.02	3.25	1.25	41.67	83.46
14	Axial	0.00	0.00	1.68	6.50	3.25	2.00	58.33	71.08
15	Axial	0.00	1.68	0.00	6.50	4.51	1.25	56.33	78.72
16	Axial	-1.68	0.00	0.00	3.97	3.25	1.25	62.50	80.15
17	Axial	0.00	0.00	-1.68	6.50	3.25	0.49	38.58	79.15

7.3.2 Medición de ERDQO

Se puede observar que el experimento en el cual se obtuvo la mayor ERDQO fue la prueba 16, con una ERDQO de 62.50%, mientras que la menor ERDQO correspondió a la prueba 5 con una ERDQO de 37.50%. Si bien un simple análisis podría indicar que el experimento o prueba 16 de la Tabla 5 es el mejor experimento para la ERDQO, para que se considere un experimento óptimo debe de llevarse a cabo un proceso de optimización, debido a que un valor máximo de ERDQO no es el único parámetro que debe considerarse, además de que estas condiciones pueden no ser favorables para obtener la otra respuesta que estamos analizando (ERCOT).

7.3.3 Medición de ERCOT

Por lo que respecta a la remoción del COT (Tabla 5), el porcentaje de remoción más alto (ERCOT de 91.24%) se alcanzó en la prueba 3, en la que se utilizaron una corriente de 4 A, un pH inicial de 5 y un flujo de 0.8 L/min.

Cabe destacar que el uso de una corriente de 4 A permitió obtener altos porcentajes de remoción de COT, la corriente más alta utilizada, de 4.51 A obtuvo menor porcentaje de remoción que las de 4 A, esto nos indica que las corrientes altas tienen un mayor ERCOT, aunque hasta cierto punto, después comienza a disminuir, la causa de esto se explica más adelante en la sección 7.4.7. El menor porcentaje de mineralización se obtuvo cuando se utilizó el menor valor de corriente (1.98 A) en la prueba 12, con un 54.58% de ERCOT. Dado que en los experimentos (pruebas 1, 5 y 12) en los que se usaron corrientes más bajas (1.98 y 2.5 A) se obtuvieron porcentajes de remoción bajos, puede concluirse que, mientras menor sea la corriente, menor será el porcentaje de mineralización o ERCOT.

7.4 Ajuste del modelo y optimización de parámetros

Como ya se mencionó, la optimización se llevó a cabo a través de un MSR, con un DCCR con ayuda del software Design Expert® V.10.0. Los modelos que se obtuvieron para las respuestas de la Tabla 5 fueron las ecuaciones 12 y 13.

$$\begin{aligned} \text{ERDQO} = & -14.57 + 14.76x_1 + 30.07x_2 - 20.72x_3 - 5.15x_1x_2 \\ & + 8.61x_1x_3 - 17.69x_3^2 - 0.26x_1^2x_3 + 0.13x_1x_2^2 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \text{ERCOT} = & -20.13 - 8.94x_1 + 70.03x_2 - 11.74x_3 - 2.94x_1x_2 \\ & + 3.84x_1x_3 - 5.72x_2x_3 + 1.20x_1^2 - 5.04x_2^2 - 0.66x_3^2 \end{aligned} \quad (13)$$

Las variables de operación se codificaron mediante la siguiente ecuación para facilitar su análisis, por lo que las ecuaciones 12 y 13 se convierten en las ecuaciones 15 y 16 respectivamente mediante la ecuación 14 para codificarlas.

$$X_i = \frac{X_i - X_{i,0}}{\Delta X_i} \quad (14)$$

Para la eficiencia de remoción de DQO (ERDQO (%)), la ecuación en variables codificadas es la siguiente:

$$\begin{aligned} \text{ERDQO} = & 51.74 - 6.19X_1 + 1.61X_2 + 5.87X_3 - 4.83X_1X_2 \\ & + 3.50X_1X_3 - 1.50X_3^2 - 6.54X_1^2X_3 + 7.86X_1X_2^2 \end{aligned} \quad (15)$$

Para la eficiencia de mineralización (ERCOT (%)) la ecuación en variables codificadas es la siguiente:

$$\begin{aligned} \text{ERCOT} = & 75.71 + 1.29X_1 + 8.22X_2 - 1.55X_3 - 3.31X_1X_2 \\ & + 2.60X_1X_3 - 1.93X_2X_3 + 2.52X_1^2 - 2.84X_2^2 - 0.16X_3^2 \end{aligned} \quad (16)$$

Cada una de estas ecuaciones representa el modelo de eficiencia de remoción para ERDQO (ecuación 12) y ERCOT (ecuación 13). En estas ecuaciones un signo negativo antes de los valores de los coeficientes indica un efecto desfavorable sobre la eficiencia de remoción de cada uno de los procesos, mientras que un signo positivo, un efecto favorable (Gil et al., 2012). Esto quiere decir que, para el modelo o ecuación de ERDQO, la variable x_1 o pH inicial tiene un efecto desfavorable sobre la ERDQO, ya que al aumentar el pH inicial la eficiencia de remoción disminuye, por lo que con esta ecuación (15) se puede intuir que la mejor ERDQO se obtendrá a pH iniciales bajos. Para la ecuación 12 la intensidad de corriente o x_2 tiene un efecto positivo en la ERDQO, lo que quiere decir que, al aumentar la corriente se observa

un efecto positivo, ya que aumenta la ERDQO, y así mismo para la velocidad de flujo o x_2 . Para el caso de la interacción entre los factores, por ejemplo, para la ecuación 12 la interacción entre x_1 y x_2 tiene un efecto desfavorable para la ERDQO y al igual que las demás interacciones del modelo. Para el modelo de ERCOT ocurre exactamente lo mismo, la variable que tiene un efecto negativo en ERCOT es x_3 o la velocidad de flujo, esto quiere decir que, al aumentar la velocidad de flujo, la ERCOT disminuye, lo mismo sucede con las interacciones de las variables de la ecuación 13. Para corroborar si estos modelos (ecuaciones 12 y 13) se ajustan correctamente a los datos experimentales se realizó un análisis de varianza, el cual se mostrará a continuación.

7.4.1 Análisis de Varianza (ANOVA)

Usualmente se usa el coeficiente de correlación o R^2 para determinar si un modelo se ajusta a los datos experimentales, pero este no es el único parámetro que se debe tomar en cuenta. El análisis de varianza (ANOVA) proporciona información sobre el ajuste del modelo a los datos experimentales. El ANOVA contempla varios valores estadísticos, como el valor de probabilidad (p-valor), que tiene que ser menor que 0.05 para indicar que el modelo es estadísticamente significativo, así como el valor de Fisher (F-valor), que debe de tener un valor mínimo de 2.84 para cumplir con un 95% de confianza. La diferencia entre R^2_{adj} y R^2_{pre} , el coeficiente de varianza y la relación de precisión adecuada son otros parámetros menos comunes que se utilizan para medir el ajuste de un modelo, cuya consideración proporciona una mejor comprensión de la precisión del modelo. A continuación, se analizan los resultados de los ANOVA efectuados para cada uno de los dos modelos de eficiencia de remoción: de DQO (ERDQO) y COT (ERCOT). Para el primer modelo, la ERDQO se obtuvo la siguiente tabla ANOVA (Tabla 6).

Tabla 6. ANOVA de ERDQO.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Medio cuadrado	F-valor	p-valor	
Modelo	787.15	8	98.39	53.28	< 0.0001	Significativo
X_1	216.94	1	216.94	117.48	< 0.0001	
X_2	35.36	1	35.36	19.15	0.0024	
X_3	195.03	1	195.03	105.62	< 0.0001	
X_1X_2	186.92	1	186.92	101.23	< 0.0001	
X_1X_3	97.93	1	97.93	53.03	< 0.0001	
X_3^2	29.20	1	29.20	15.81	0.0041	
$X_1^2X_3$	141.64	1	141.64	76.71	< 0.0001	
$X_1X_2^2$	204.67	1	204.67	110.84	< 0.0001	
Residual	14.77	8	1.85			
Falta de ajuste	13.10	6	2.18	2.60	0.3034	No significativa
Error puro	1.68	2	0.8385			
Cor Total	801.92	16				

Tabla 7. Criterios de ajuste de datos de ERDQO.

R^2	0.9816
R^2_{adj}	0.9632
R^2_{pre}	0.7826
Precisión adecuada	24.8037
C.V.	2.69%
$R^2_{adj} - R^2_{pre}$	0.1806

En la Tabla 6 se puede observar que el p-valor para el modelo ERDQO fue de 0.0001, mientras que los p-valores menores a 0.05 indican que el modelo es adecuado para predecir la ERDQO (Dixit & Yadav, 2019). Por otro lado, en la misma tabla, la falta de ajuste del modelo de ERDQO obtuvo un p-valor de 0.3034, lo que indica que es no significativa (si estuviera debajo de 0.05 sería significativa),

además de que el F-valor está por debajo de 2.84, por lo que es válido no considerar la falta de ajuste en este modelo.

En la Tabla 6 puede verse, para el modelo de ERDQO, que la diferencia entre la R^2_{adj} y R^2_{pre} fue de 0.1806, por lo cual el modelo sí se ajusta, ya que una diferencia menor a 0.2 entre estos dos parámetros nos indican un buen ajuste de la ecuación del modelo. El coeficiente de varianza (C.V. en la Tabla 7) para el ajuste de los datos fue de 2.69%, el cual, al ser menor que 10%, indica que hay muy poca discrepancia entre los datos experimentales y los datos predichos, y que el modelo aplicado tiene una alta reproducibilidad (Wu et al., 2012). Para saber si el modelo se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño, se utiliza la relación de precisión adecuada. Cuando ésta es mayor a cuatro se dice que el modelo se puede usar con este fin (Körbahti, 2007). Esto es reforzado por el valor de la precisión, que fue de 24.8037, lo cual también indica que el modelo ERDQO puede usarse para navegar por el espacio de diseño. Por último, el coeficiente de correlación (R^2) fue de 0.9632, lo que también indica un buen ajuste del modelo predicho.

Los resultados del ANOVA para el modelo de ERCOT se muestran en la Tabla 8. En dicha tabla se puede observar que el p-valor para el modelo ERCOT fue de 0.0014, mientras que la obtención de p-valores menores a 0.05 nos indican que el modelo es adecuado para predecir la ERCOT (Dixit & Yadav, 2019). Por otro lado, la falta de ajuste del modelo de ERCOT tuvo un p-valor de 0.8162, lo que indica que es no significativa (si estuviera debajo de 0.05 sería significativa), además de que el F-valor está por debajo de 2.84, por lo que es válido no considerar la falta de ajuste en este modelo.

En la Tabla 9 se muestran los criterios de ajuste de datos obtenidos para el modelo de ERCOT. Para este modelo la diferencia entre la R^2_{adj} y R^2_{pre} fue de 0.1619, por lo cual, la ecuación estimada se ajusta al modelo (una diferencia menor a 0.2 entre estos parámetros indica un buen ajuste de la ecuación obtenida al modelo). El coeficiente de varianza para el ajuste de los datos fue de 4.56%, el cual, al ser menor que 10%, indica que hay muy poca discrepancia entre los datos experimentales y los datos predichos, y que el modelo aplicado tiene una alta

reproducibilidad. Para saber si el modelo se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño se utiliza la relación de precisión adecuada. Cuando ésta es mayor a cuatro, se dice que el modelo puede usarse con este propósito (Körbahti, 2007). En este caso, el valor de la relación fue de 14.3588, por lo cual el modelo ERCOT puede usarse para navegar por el espacio de diseño. En adición a lo anterior, el coeficiente de correlación fue de 0.9430, lo que también indica un buen ajuste del modelo.

Tabla 8. ANOVA para ERCOT.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Medio cuadrado	F-valor	p- valor	
Modelo	1379.37	9	153.26	12.88	0.0014	Significativa
X_1	22.65	1	22.65	1.90	0.2102	
X_2	921.77	1	921.77	77.44	< 0.0001	
X_3	32.64	1	32.64	2.74	0.1417	
X_1X_2	87.78	1	87.78	7.37	0.0300	
X_1X_3	53.87	1	53.87	4.53	0.0709	
X_2X_3	29.88	1	29.88	2.51	0.1571	
X_1^2	71.66	1	71.66	6.02	0.0439	
X_2^2	90.73	1	90.73	7.62	0.0281	
X_3^2	0.2739	1	0.2739	0.0230	0.8837	
Residual	83.32	7	11.90			
Falta de ajuste	42.31	5	8.46	0.4127	0.8162	No significativa
Error puro	41.01	2	20.51			
Cor Total	1462.69	16				

Tabla 9. Criterios de ajuste de datos de ERCOT.

R^2	0.9430
R^2_{adj}	0.8698
R^2_{pre}	0.7036
Precisión adecuada	14.3588
C.V.	4.56%
$R^2_{adj} - R^2_{pre}$	0.1619

Los gráficos de paridad para la ERDQO (Figura 13) en los cuales puede apreciarse el buen ajuste de los valores experimentales a los valores predichos. Se obtuvieron valores del coeficiente de varianza (C.V. (%)) de 2.69% y 4.56% para la ERDQO y la ERCOT, respectivamente, los cuales, al ser inferiores al 10%, exhibieron el grado más alto de precisión de las pruebas realizadas, de modo que se puede concluir que ambos modelos son reproducibles de acuerdo con Montgomery (2013).

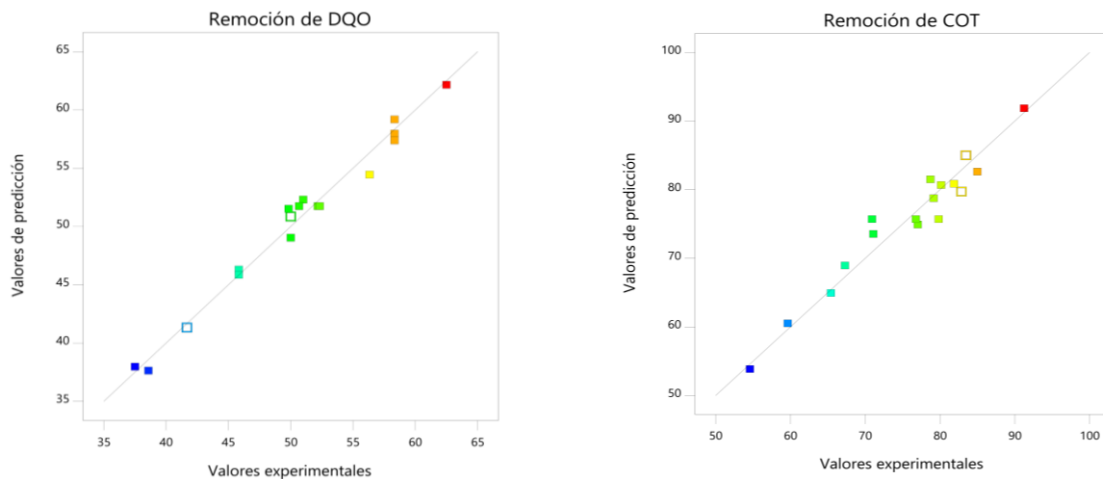


Figura 13. Gráficas de paridad para ERDQO y ERCOT (elaboración propia).

7.4.2 Diagramas de perturbación

A fin de identificar si las variables de operación fueron elegidas de manera correcta al realizar el proceso de optimización, se obtuvieron los diagramas de perturbación para la ERDQO y la ERCOT, respectivamente. Para obtener ambos diagramas se usó el software Desing Expert®. En estos gráficos puede observarse cuál de las variables tiene un mayor efecto sobre la o las respuestas analizadas. En la Figura 14 se muestran los diagramas de perturbación para la ERDQO y la ERCOT. Para el proceso de ERDQO, el pH inicial o variable X_1 , fue la variable operacional más significativa, dado que al variar el pH inicial desde su valor mínimo (-1) hasta su valor máximo (+1) éste tiene el mayor efecto en la ERDQO, mientras que la menos significativa para este mismo proceso fue la intensidad de corriente o X_2 , por su menor efecto en la respuesta. Para la ERDQO se puede decir que todas las variables fueron significativas, ya que la variación en el nivel de cada factor tiene un efecto sobre la ERDQO.

Para el proceso de ERCOT la variable más significativa fue la intensidad de corriente o variable X_2 , mientras que la velocidad de flujo o X_3 casi no influyó en este proceso. Para la ERCOT todas las variables fueron significativas, esto se puede observar en la Figura 14 donde la variación de nivel de cada factor si influyó sobre la ERCOT. Se puede concluir que todos los factores o variables de operación se eligieron de manera correcta, debido a que todos los factores tienen un efecto sobre la eficiencia de los dos procesos evaluados.

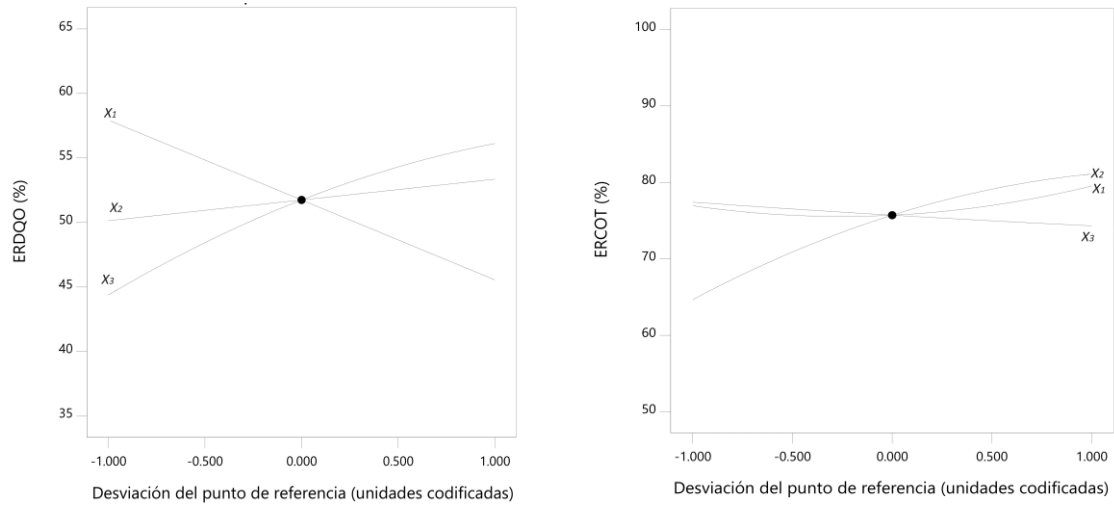


Figura 14. Gráficas de perturbación para ERDQO y ERCOT (elaboración propia).

7.4.3 Análisis de sensibilidad del modelo

Para conocer el impacto las variables operativas de forma individual (x_1 , x_2 y x_3) en las ecuaciones de diseño (ecuaciones 12 y 13), se realizó un análisis de sensibilidad de acuerdo con la ecuación (17).

$$S_{x_i} = \frac{\partial \eta}{\partial x_i} * \frac{x_i}{\eta(x_i)} \quad (17)$$

Donde S_{x_i} es la sensibilidad respecto de la variable operativa independiente, x_i son las variables de operación y η es la ecuación de modelo sin codificar (ERDQO y ERCOT). Los resultados del índice de sensibilidad se reportan en la Tabla 10. La influencia de los parámetros en el modelo se interpretó de acuerdo con el criterio de Julien, de acuerdo con el cual si $S_{x_i} < 0.25$, se considera que el parámetro no tiene una influencia significativa; si $0.25 \leq S_{x_i} < 1$, el parámetro se considera influyente; si $1 \leq S_{x_i} < 2$, el parámetro se considera muy influyente; y si $2 \leq S_{x_i}$ el parámetro se considera extremadamente influyente. Cuando el valor de S_{x_i} se mueve en dirección

opuesta se indica con un signo negativo. Mientras más negativo sea el valor se considera que es menos significativo (Barbusiński et al., 2021).

Tabla 10. Valores del índice de sensibilidad para la ERDQO y la ERCOT.

Variable	ERDQO	ERCOT
	S_{x_i}	S_{x_i}
x_1	-0.418	-0.670
x_2	2.380	0.512
x_3	0.045	0.090

Para la ecuación de diseño de la ERDQO (ecuación 12) el parámetro más significativo fue la intensidad de corriente, ya que S_{x_i} fue de 2.380, de modo que, de acuerdo con el criterio de Julien, se considera como un parámetro extremadamente influyente dentro de la ecuación de diseño. Para este mismo diseño, el parámetro menos influyente fue el pH inicial (variable x_1) al tener valores de S_{x_i} negativos (ver Tabla 10).

Para la ecuación de diseño ERCOT (ecuación 13) el parámetro de la intensidad de corriente (variable x_2) se considera influyente al tener un S_{x_i} de 0.512, mientras que el parámetro menos influyente fue el pH al tener S_{x_i} negativos.

7.4.4 Análisis de Pareto

A fin de determinar la influencia de las variables de los modelos ERDQO y ERCOT (ecuaciones 12 y 13), se realizó un análisis de Pareto. Para determinar el efecto porcentual de cada factor se utilizó la ecuación 18.

$$p_i \left(\frac{\beta_i^2}{\sum \beta_i^2} \right) * 100 \quad (18)$$

El objetivo principal de un diagrama de Pareto es reconocer qué elementos generan la mayor parte del efecto en la ecuación. La Figura 15 muestra los gráficos de Pareto para las ecuaciones de diseño 12 y 13 (ERDQO y ERCOT, respectivamente). Los resultados del análisis de Pareto para la ecuación de diseño de la ERDQO (ecuación 12) se muestran mediante las barras de color verde, mientras que las barras de color naranja corresponden a los resultados para el modelo ERCOT (ecuación 13). Cabe destacar que, tanto para el modelo ERDQO, como el ERCOT, la variable que más influyó fue la intensidad de corriente, lo cual concuerda con los resultados encontrados en un estudio de Körbahti (2007), quien señala que la intensidad de corriente es el parámetro más importante en un reactor electroquímico. En los resultados del análisis de Pareto también se puede apreciar que la intensidad de corriente es más influyente en el proceso de ERCOT que en el proceso de ERDQO, además de que el pH inicial y la velocidad de flujo influyen más en la ERDQO que en la ERCOT.

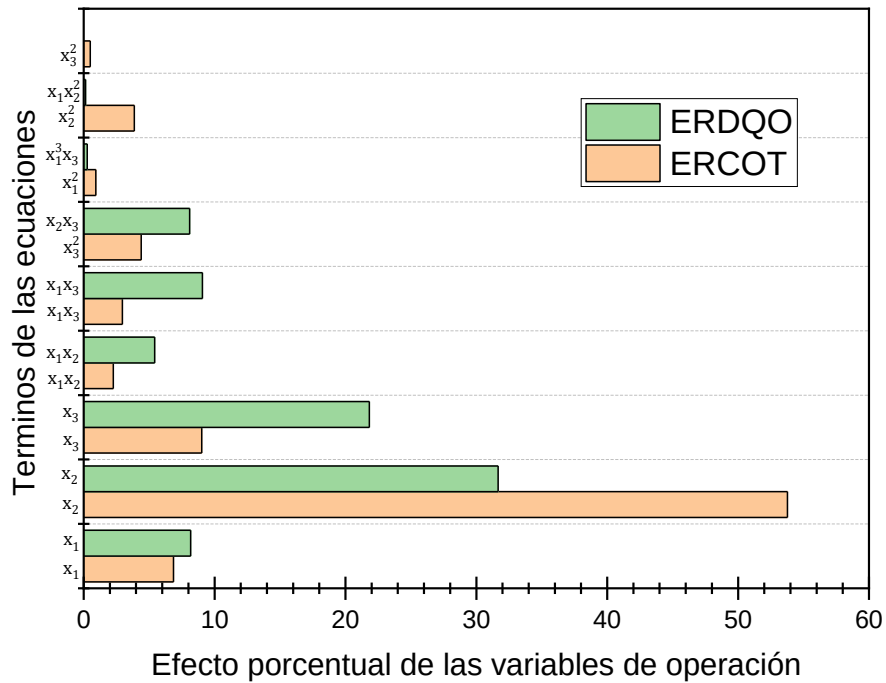


Figura 15. Análisis de Pareto para las ecuaciones de diseño de la ERDQO y para la de ERCOT (elaboración propia).

7.4.5 Criterios de optimización

A fin de iniciar el proceso de optimización usando el software Design Expert V.10.®, se necesita alimentar información adicional (criterios de optimización) al programa, la cual se muestra en la Tabla 11. Dicha información permite la elección de un objetivo para cada factor y respuesta del software. Este objetivo puede ser maximizar o minimizar (sólo para respuestas) y establecer un valor exacto (sólo factores).

Además, es necesario proporcionar un límite mínimo y máximo para cada factor y asignar la importancia de cada objetivo. Para todos los objetivos que son igualmente importantes, se estableció un valor predeterminado (+++). En este trabajo se consideró la máxima importancia para ambas respuestas.

Tabla 11. Criterios de optimización para el proceso de electro-oxidación.

Criterios de Optimización					
Limites					
Respuesta	Objetivo	Min	Max	Unidades	Importancia
<i>pH</i>	Está dentro de alcance	5	8	Adimensional	+++
<i>I</i>	Está dentro de alcance	2.5	4	A	+++
<i>Q</i>	Está dentro de alcance	0.8	1.7	L/min	+++
ERDQO	Maximizar	37.5	62.5	%	+++
ERCOT	Maximizar	54.58	91.94	%	+++

7.4.6 Deseabilidad del modelo

Dado que se realizó una optimización multiobjetivo, fue necesario emplear la función de deseabilidad para verificar el cumplimiento de los objetivos. De 45 soluciones posibles se escogió la de mayor deseabilidad, que fue la maximización de ambas remociones (o sea, ERDQO y ERCOT), la cual se llevó a cabo usando las condiciones óptimas, que fueron: pH inicial de 5, intensidad de corriente de 3.84 A y velocidad de flujo de 0.8 L/min.

Con ayuda del método del máximo ascenso se obtuvieron las condiciones óptimas del proceso de optimización a través del software Design Expert V.10. ®. Este proceso se puede evaluar mediante la función de deseabilidad, que se define en el intervalo 0 - 1. Los valores cercanos a 1 indican que se cumplieron todos los objetivos, mientras que los valores cercanos a 0 indican que algunos objetivos no se lograron (Wu, 2004).

La Figura 16 muestra la deseabilidad de cada factor (para la solución de mayor deseabilidad). Se obtuvo una deseabilidad para la ERDQO de 93.27% en el proceso de optimización, mientras que para la ERCOT se obtuvo una deseabilidad de 96.80%. La deseabilidad combinada para todo el proceso de optimización fue de 95.02%, lo indica que la deseabilidad del proceso fue muy alta.

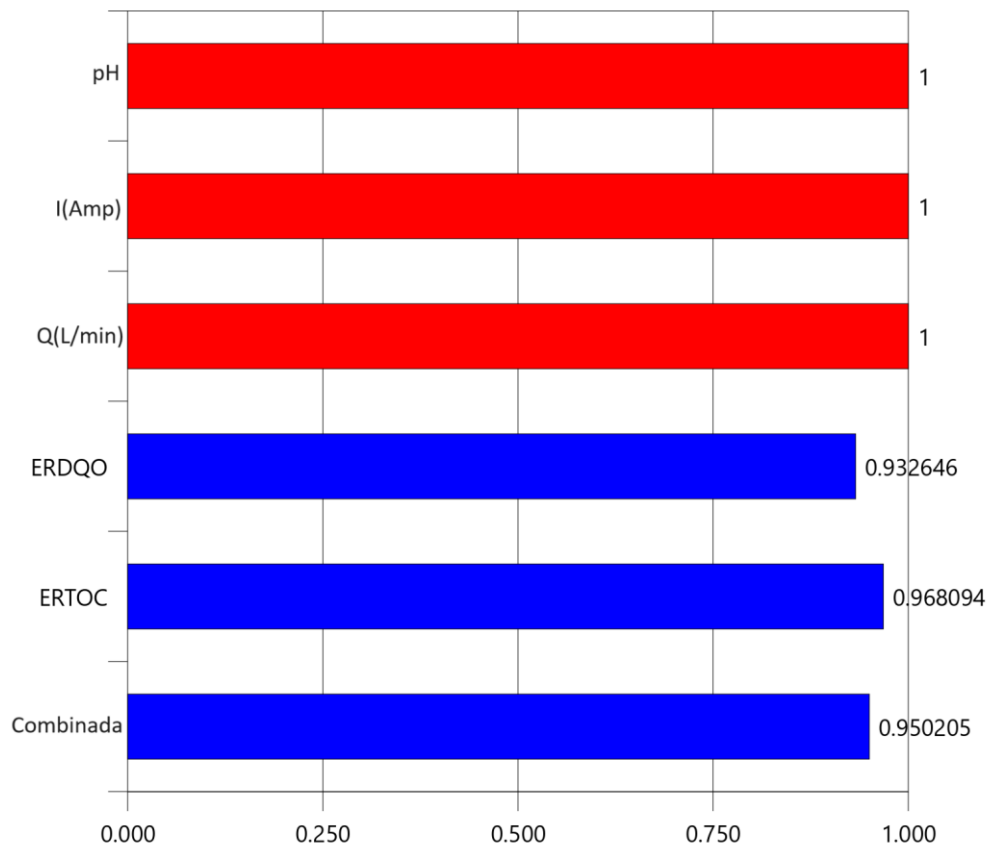


Figura 16. Gráfica de deseabilidad a condiciones óptimas de operación (elaboración propia).

7.4.7 Diagramas de superficie de respuesta

Como su nombre lo dice, la MSR obtiene una superficie que muestra el comportamiento de un proceso con base en los factores que lo afectan. Se obtuvieron los modelos de superficie que representan los procesos de ERDQO y ERCOT.

A partir de las ecuaciones 12 y 13, las cuales corresponden a los procesos de ERDQO y ERCOT, se obtuvieron las superficies de respuesta correspondientes utilizando el software Desing expert, en las cuales se puede observar de manera gráfica cómo se comporta cada uno de los procesos de eficiencia de remoción. Las Figuras 17(a, b y c) y 18(a, b y c) muestran las superficies de repuesta de los

modelos de ERDQO y ERCOT, respectivamente. En cada figura se señalan las posiciones de los puntos óptimos para la ERDQO (60.81%) y la ERCOT (90.07%) bajo las condiciones óptimas de proceso, que fueron: pH inicial de 5, intensidad de corriente de 3.84 A y velocidad de flujo de 8 L/min, que además fueron las de mayor deseabilidad. Cabe destacar que el punto óptimo no es el punto de la superficie de respuesta al cual se obtiene el mayor porcentaje de remoción, si no el punto que cumplió con el mayor porcentaje de deseabilidad combinada (95.02%), ya que tenemos que considerar que estas condiciones óptimas son para los dos procesos (ERDQO y ERCOT).

Las Figuras 17 (a, b y c) representan la ecuación del modelo de ERDQO (ecuación 12). Cada una de estas figuras representa el efecto interactivo de los parámetros del proceso (pH, intensidad de corriente y velocidad de flujo) sobre la respuesta de la ERDQO.

En la Figura 17(a) se muestra el comportamiento interactivo de la ERDQO con respecto al pH inicial y la intensidad de corriente (I) a un flujo constante de 0.8 L/min. Puede verse que, a valores de pH iniciales bajos la ERDQO aumenta, como ya se había observado en el diagrama de perturbación (Fig. 14), de tal modo que un pH inicial de 5 la ERDQO es el valor óptimo, mientras que a pH's iniciales entre 6 y 8 la eficiencia disminuye independientemente del valor de intensidad de corriente usado. Por tanto, puede concluirse que el pH es el parámetro de proceso que más afecta la ERDQO. Esto puede deberse a que a valores de pH bajos se favorece la generación de peróxido de hidrógeno (Wu et al., 2012; Qiang et al., 2002), lo cual favorece la eliminación de la DQO, los que, a su vez, mejora la ERDQO. Además, en condiciones más alcalinas puede generarse oxígeno gaseoso, un agente oxidante, en los electrodos, el cual puede ser reducido a ion hidroperóxido, eliminando, de este modo, a dicho oxidante del sistema y disminuyendo la eliminación del contaminante (Brillas et al., 2009). Por otro lado, la intensidad de corriente afecta en menor medida a la ERDQO, como se puede ver en la superficie y en los diagramas de perturbación. A valores de pH iniciales cercanos a 5, los valores intermedios de intensidad (entre 3 y 4 A) tienen un efecto favorable sobre la

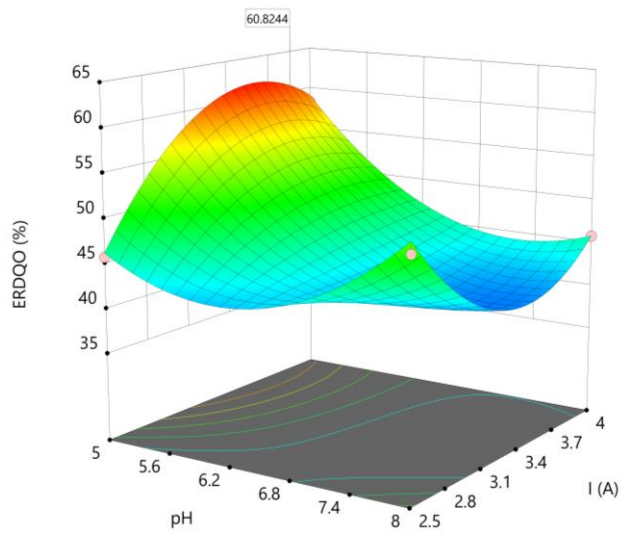
ERDQO, mientras que a valores de pH iniciales cercanos a 8, los mismos valores de intensidad de corriente presentan un efecto desfavorable sobre la eficiencia de remoción, lo que reitera que el pH es el factor más importante que afecta a la ERDQO en el proceso de electrooxidación del MET.

En la Figura 17(b) se muestra el comportamiento interactivo de la ERDQO con respecto al pH y la velocidad de flujo (Q) a una intensidad de corriente constante de 3.84 A. De igual forma que en la Figura 14, el pH sigue siendo el factor que más afecta el proceso de ERDQO. Puede verse que a un pH inicial cercano a 5 se tiene la mayor eficiencia de remoción. Por lo que respecta a la velocidad de flujo, ésta tiene un efecto débil sobre la eficiencia de remoción, ya que en esta gráfica de superficie podemos observar que a valores de pH iniciales cercanos a 5 la eficiencia de remoción aumenta a densidades de flujo bajas, mientras que a valores de pH altos a las mismas densidades de flujo la eficiencia del proceso disminuye, lo que está de acuerdo con los resultados reportados por Wu et al. (2012) y Qiang et al. (2002), en los que la eficiencia de remoción del contaminante fue mayor a valores de pH iniciales bajos, debido a que en soluciones ácidas se promueve la generación de peróxido de hidrógeno. Por otro lado, cuando se aumenta la velocidad de flujo, el efecto sobre el proceso de remoción es bajo, lo cual se puede corroborar en los diagramas de perturbación de ERDQO, donde la velocidad de flujo es el factor que menos afecta al proceso de ERDQO. La mejor eficiencia de remoción se obtuvo a un flujo bajo, lo cual puede deberse a que las moléculas susceptibles de degradación pasan más tiempo de residencia en la zona activa de los electrodos, lo que favorece su degradación, mientras que a velocidades de flujo altas el tiempo de residencia en la zona activa entre los electrodos es menor.

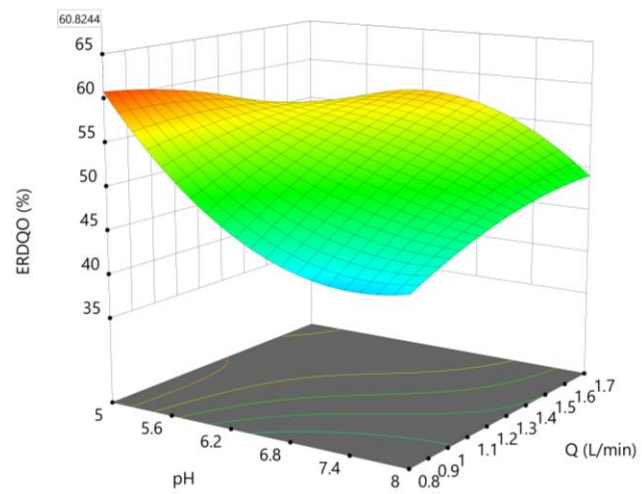
En la Figura 17(c) se muestra el comportamiento interactivo de la ERDQO con respecto a la intensidad de corriente (I) y la velocidad de flujo (Q) a un pH inicial constante de 5. En esta figura se observa que, a intensidades de corrientes altas en combinación con velocidades de flujo bajas, se tiene una mejor eficiencia de remoción, como también se observó en la Figura 14, aunque cabe destacar que la corriente máxima no es la que proporciona las mayores eficiencias de remoción,

sino las intensidades de corriente entre 3.5 A y 4 A. Esto puede deberse, de acuerdo con Wu et al. (2012), a que el aumento de la corriente eléctrica inicialmente mejora la generación de radicales libres. Además, un aumento adicional de la corriente eléctrica podría conducir a reacciones secundarias (Özcan et al., 2008), también el exceso de radicales $\bullet\text{OH}$ reaccionaría con el peróxido de hidrogeno, dando como resultado el consumo de radicales reactivos del sistema (Wu et al., 2012). Podemos observar que a velocidades de flujo bajas es donde se obtiene la mayor ERDQO, lo cual se explicó en la Figura 14. A partir de la superficie de respuesta mostrada en la Figura 17(c) puede concluirse que, cuando el pH inicial se mantiene constante en un valor óptimo de 5, el factor que más influye en la ERDQO es la intensidad de corriente debido a que la variación de la misma afecta más a la curvatura de la superficie de respuesta, mientras que el factor que menos influye es la velocidad de flujo, y como se ha mencionado, esto concuerda con los diagramas de perturbación (Fig. 14) donde se puede ver el efecto de las variables sobre la respuesta.

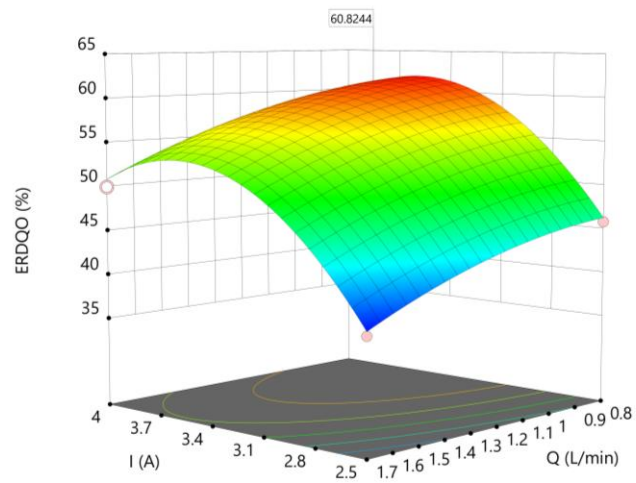
En general, a partir del análisis de las superficies de respuesta para la ERDQO (Figuras 17 (a, b y c)) puede concluirse que el pH inicial es el factor que más influye sobre la variable de respuesta (ERDQO). Específicamente, el uso de un pH inicial de 5 permite la obtención de una buena eficiencia de remoción, debido a que un medio ácido favorece la creación de peróxido de hidrógeno en el sistema (Qiang et al., 2002; Wu et al., 2012). Si bien un aumento en la intensidad de corriente mejora la ERDQO, a intensidades de corriente superiores a 4 A, la ERDQO disminuye. Aunque la intensidad de corriente y la velocidad de flujo influyen en menor medida, las condiciones de operación con intensidades de corriente altas y velocidades de flujo bajas, permiten obtener ERDQO altas.



(a)



(b)



(c)

Figura 17. Superficies de respuesta del modelo de ERDQO (elaboración propia).

Las Figuras 18 (a, b y c) representan la ecuación del modelo de ERCOT (ecuación 13), cada una de estas figuras representa cómo afecta a la ERCOT las interacciones entre los factores. En la Figura 18(a) se muestra el comportamiento interactivo de la ERCOT con respecto al pH inicial y la intensidad de corriente (I) a un flujo constante de 0.8 L/min. En este caso, puede verse que la intensidad de corriente es el factor que más influye en la ERCOT, dado que a valores elevados de corriente se obtiene una mayor ERCOT, lo que concuerda con el respectivo diagrama de perturbación (Fig. 14). En esta superficie de respuesta también se puede observar que el pH inicial no es el factor más influyente en la ERCOT, ya que su variación casi no influye en la eficiencia del proceso, al contrario del comportamiento interactivo del pH con la ERDQO, donde el pH inicial es el factor que más influye. Para el caso de la ERCOT la intensidad de corriente es el factor que más influye en la ERCOT, ya que al variar este factor la curvatura de la superficie de respuesta es más pronunciada, lo cual está de acuerdo con uno de los resultados encontrados por Körbahti (2007), quien señala que la corriente es el parámetro más importante para controlar la velocidad de reacción en un reactor electroquímico. Aunque el pH no es el factor que más influye sobre la ERCOT, como ocurre en el proceso de ERDQO, el mantenimiento de pH's iniciales bajos (cercanos a 5) en el medio acuoso mejora la ERCOT. Cuando el pH de trabajo es más básico o alcalino, se disminuye la capacidad oxidante del oxígeno al facilitar su descomposición a hidróperóxido (Brillas et al., 2009), lo que disminuye la degradación del contaminante.

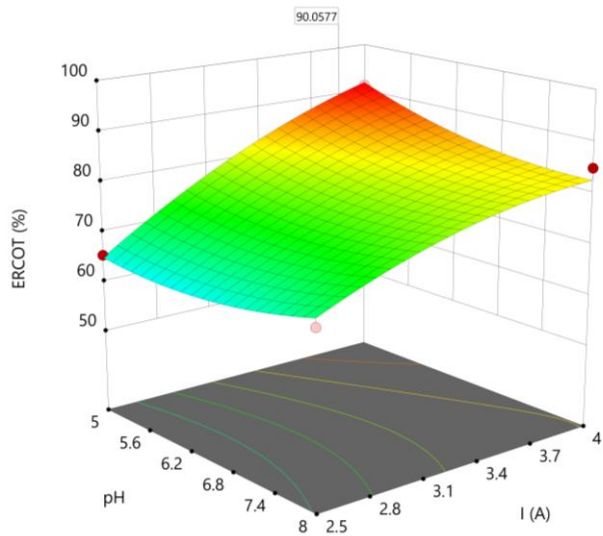
En la Figura 18(b) se muestra el comportamiento interactivo de la ERCOT con respecto al pH inicial y la velocidad de flujo (Q) a una intensidad de corriente constante de 3.84 A. En esta figura puede apreciarse que la curvatura de la superficie es poco pronunciada, dado que el pH inicial y la velocidad de flujo son los factores que menos influyen en la ERCOT, como también se muestra en el diagrama de perturbación correspondiente (Fig. 14). En este caso, el pH inicial tiene una mayor influencia que la velocidad de flujo sobre la ERCOT, aunque la diferencia es mínima. En esta superficie de respuesta se sigue manteniendo la tendencia obtenida en las demás superficies de respuesta, en las que el uso de valores de pH iniciales cercanos a 5 y velocidades de flujo bajas, se obtienen las mayores

eficiencias de remoción, lo cual también está de acuerdo con los resultados encontrados por Wu et al., (2012); Brillas et al., (2009) y Qiang et al., (2002).

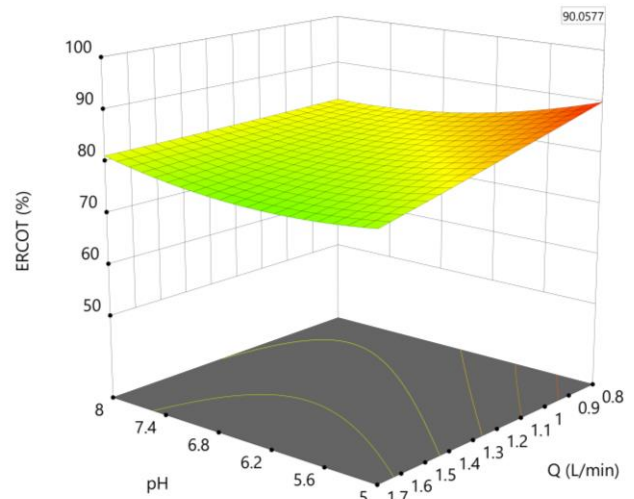
En la Figura 18(c) se muestra el comportamiento interactivo de la ERCOT con respecto a la intensidad de corriente (I) y la velocidad de flujo (Q) a un pH inicial constante de 5. En esta superficie de respuesta también se puede observar que la intensidad de corriente es el factor que más influye en la ERCOT, en consonancia con lo que indican las gráficas de perturbación: a mayor intensidad de corriente, mayor ERCOT. En esta superficie de respuesta la velocidad de flujo influye muy poco en el proceso, debido a que, al variar este factor, la eficiencia de remoción se mantiene constantemente baja.

Con respecto al análisis de las superficies de respuesta para la ERCOT (Figuras 18 (a, b y c)), puede afirmarse que la intensidad de corriente es el factor que más influye en la respuesta. El mantenimiento de una intensidad de corriente alta permite la obtención de una buena eficiencia de remoción y, si bien el pH inicial y la velocidad de flujo influyen en menor medida sobre el proceso, el uso de condiciones de operación con valores de pH iniciales bajos y velocidades de flujo bajas, ayudan a obtener una ERCOT alta.

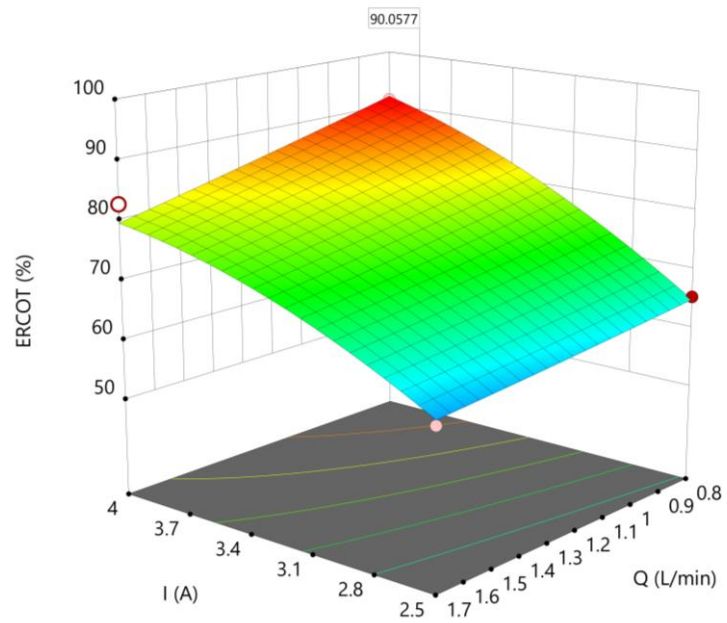
En conclusión, a partir del análisis de todas las superficies de respuesta para los procesos ERDQO y ERCOT llevados a cabo en este estudio, puede declararse que el pH inicial y la intensidad de corriente son los factores que más influencia tuvieron sobre dichos procesos. Para el proceso de ERDQO, el factor más influyente es el pH, seguido por la intensidad de corriente. Para la ERCOT se tiene un orden invertido: la intensidad de corriente es el factor que más influyó, seguido por el pH inicial. Estas conclusiones concuerdan con los resultados mostrados en los diagramas de perturbación de la sección 7.4.2 (Figura 14). En ambos procesos, la velocidad de flujo es el factor que menos influyó sobre las eficiencias de remoción. Independientemente de cuál de los factores sea el más influyente, en general, la aplicación de intensidades de corriente altas, valores de pH iniciales bajos y velocidades de flujo bajas asegura una mayor eficiencia de remoción tanto de DQO como de COT.



(a)



(b)



(c)

Figura 18. Superficie de respuesta del modelo de ERCOT (elaboración propia).

7.4.8 Zona de operación

La optimización por superficie de respuesta también permite obtener una zona de operación, la cual indica los límites de operación en los que se puede realizar el proceso de electrooxidación de manera más eficiente. En la Figura 19 se muestran los límites de operación en los que los procesos de remoción de DQO y COT son más eficientes (región amarilla). Se puede observar que los procesos de remoción son más eficientes en un intervalo de intensidad de corriente de 2.5 a 4.5 A, y de un intervalo de pH inicial de 5 a 7.5. La zona gris es la región en la que no se recomienda operar, debido a que en esta zona la eficiencia es muy baja. Se puede observar que todos los puntos de diseño caen sobre las zonas de operación con un flujo volumétrico constante de 0.8 L/min.

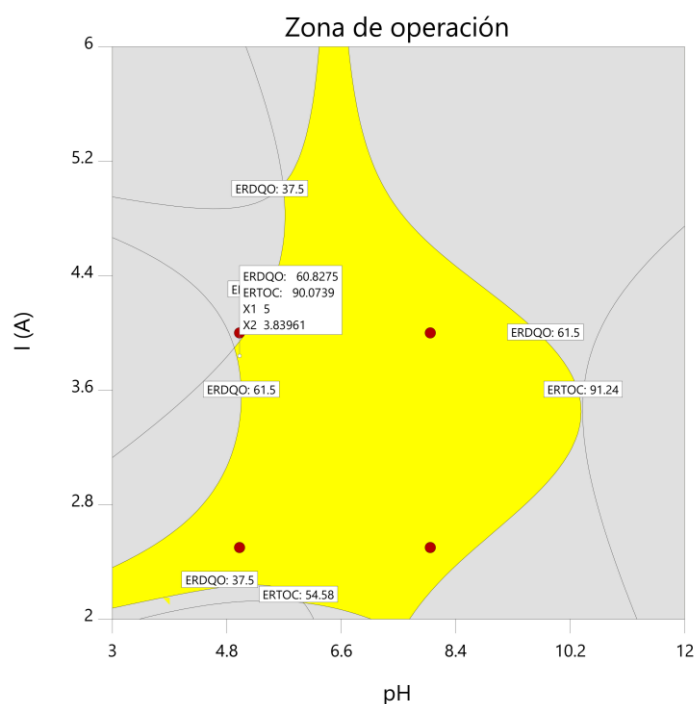


Figura 19. Diagrama de zona de operación (elaboración propia).

7.5 Óptimo y su validación

Las condiciones óptimas del proceso en las que se obtiene la máxima eficiencia de remoción, tanto de DQO como de COT, fueron: un pH inicial de 5, una intensidad de corriente de 3.84 A y un flujo volumétrico de 0.8 L/min.

Se realizó una validación experimental que consistió en efectuar la electro-oxidación de tartrato de MET a las condiciones óptimas por triplicado para corroborar que a estas condiciones teóricas se obtuvieran las ERDQO y ERCOT esperadas. Como resultados, se obtuvieron una ERDQO y ERCOT del 83.12% y 58.33%, respectivamente. El porcentaje de error entre los resultados experimentales y los predichos fue del 8.37% y 4.25% para la ERDQO y la ERCOT, respectivamente. Ya que los resultados experimentales tienen un coeficiente de varianza menor del 10% entre los valores predichos y los valores experimentales, se considera que hay un buen acuerdo entre los mismos.

7.6 Cinética de reacción

Se determinó la cinética de reacción para la ERDQO y para la ERCOT. El cálculo del orden de reacción, así como de la constante de velocidad de reacción k se llevó a cabo mediante el método integral.

La velocidad de reacción se expresa de la siguiente forma.

$$-r_A = kC_A^n \quad (19)$$

Donde n es el orden de reacción, r_A es la velocidad de reacción, k es la constante de velocidad de reacción y C_A es la concentración del reactivo. La ecuación 19 también puede expresarse como el cambio de la concentración con respecto al tiempo, lo que da como resultado la ecuación 20. Se realizaron todos los órdenes de reacción para la ecuación 20 y se verificó su ajuste mediante las gráficas, encontrando $n=1$ para la ERCOT y $n=2$. A continuación se describe el procedimiento detallado.

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^n \quad (20)$$

Si n es igual con 1 e integramos la ecuación 20 se obtiene que:

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A \quad (21)$$

Integrando la ecuación 21 se obtiene.

$$dC_A = -kC_A dt \quad (22)$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k \int_0^t dt \quad (23)$$

$$\ln \left| \frac{C_A}{C_{A0}} \right| = -kt \quad (24)$$

Sustituyendo C_A por $[COT]$, que es lo que estamos midiendo, la ecuación 24 nos queda de la siguiente manera:

$$\ln \left| \frac{[COT]_t}{[COT]_0} \right| = kt \quad (25)$$

Posteriormente, se substituyeron los valores de $[COT]$ obtenidos experimentalmente en la ecuación 25 y los resultados se graficaron en el eje de las ordenadas contra el tiempo correspondiente a cada dato de $[COT]$ en el eje de las abscisas para comprobar si el orden de la reacción efectivamente es 1 (esto ocurre cuando los datos se ajustan a una línea recta). En la Figura 20 se muestra la gráfica de regresión lineal para la ERCOT, en la que se muestra un ajuste lineal de los datos con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.9963$, por lo que efectivamente el orden de reacción del proceso de ERCOT tiene un orden de reacción de 1. A partir de la ecuación de regresión lineal se encontró que el valor de la constante de velocidad (k) fue de -0.23803 h^{-1} .

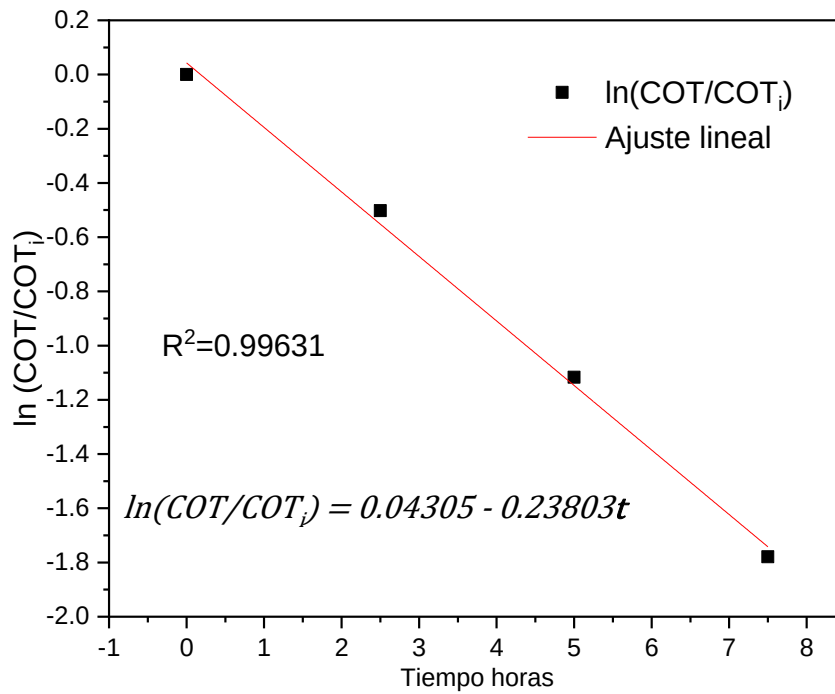


Figura 20. Gráfica de la cinética de reacción para la ERCOT (elaboración propia).

Para el proceso de remoción de DQO se encontró que el orden de reacción fue de segundo orden, de modo que, substituyendo $n = 2$ en la ecuación 20 se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^2 \quad (26)$$

$$C_A^{-2} dC_A = -k dt \quad (27)$$

Integrando la ecuación 27 se obtiene:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} C_A^{-2} dC_A = -k \int_0^t dt \quad (28)$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (29)$$

Sustituyendo C_A por $[DQO]$ para el proceso de ERDQO, que es el parámetro que mide el progreso de la remoción, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{[DQO]} - \frac{1}{[DQO]_0} = kt \quad (30)$$

De manera similar que, para la ERDQO, se substituyeron los valores de $[DQO]$ en la ecuación 30 y los resultados se graficaron en el eje de las ordenadas contra el tiempo correspondiente a cada dato de $[DQO]$ en el eje de las abscisas para corroborar que el orden de la reacción efectivamente es igual a 2. La recta de regresión lineal que se obtuvo al graficar los resultados de $[DQO]$ del proceso de ERDQO tuvo un coeficiente de correlación de 0.99729, lo cual indica que, además de que los datos tienen un excelente ajuste lineal, el orden de reacción para el proceso de remoción de DQO es efectivamente 2. En la Figura 21 se muestra la gráfica de regresión lineal obtenida.

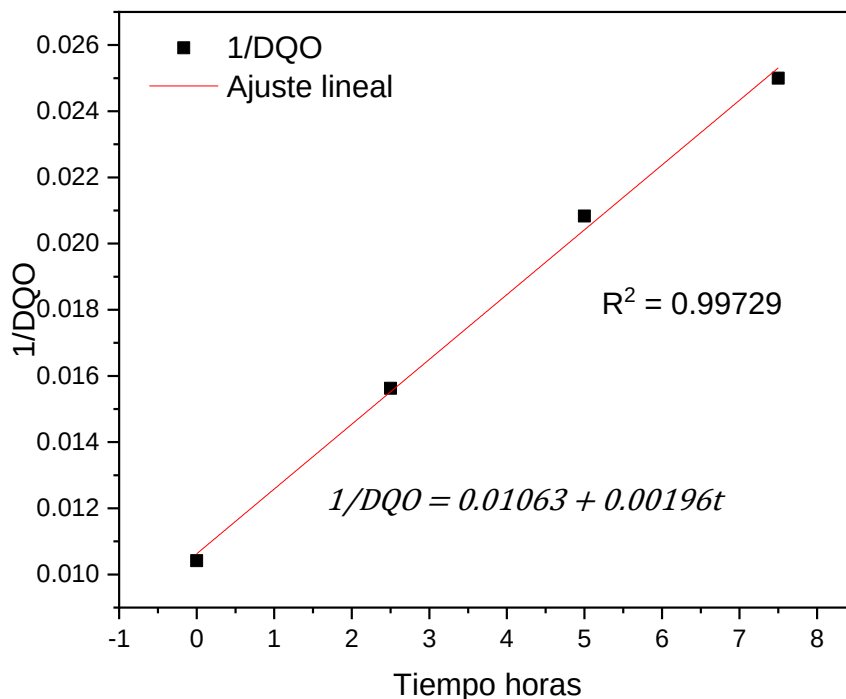
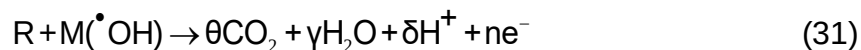
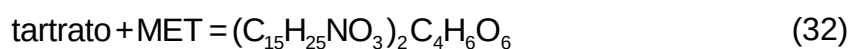


Figura 21. Gráfica de cinética de reacción para ERDQO (elaboración propia).

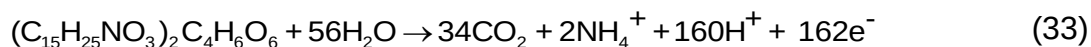
La reacción global del proceso de mineralización se describe en la ecuación 31.



Donde M es el sitio activo del electrodo de DDB donde se forman radicales $\bullet OH$, R es el compuesto orgánico (MET) y θ , γ y δ son los coeficientes estequiométricos de los productos de reacción y ne^- es el número de electrones transferidos. El tartrato de MET tiene la siguiente fórmula condensada:



Para este caso, suponiendo una mineralización completa, la reacción de oxidación se escribe como:



Para demostrar que la mineralización de MET se lleva a cabo por medio del control por transferencia de masa, la densidad de corriente limite (J_{Lim}) se puede comparar con la densidad de corriente limite aplicada (J_{Apl}) si $J_{Apl} > J_{Lim}$ la electro-oxidación de MET es controlado por la transferencia de masa de la solución en la superficie del electrodo, o por el proceso de difusión (Chang et al., 2017). En la figura 22 se muestra como calcular el coeficiente de transferencia de masa k_m (m/s). Donde m es la pendiente de la recta (0.23803 h^{-1} o lo que es lo mismo $6.612 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), V_s es el

volumen de la solución en m³ (2.5×10^{-3} m³), donde A es el área en m² del electrodo de 0.0032 m². El k_m obtenido con estos valores fue de 5.165×10^{-5} m/s.

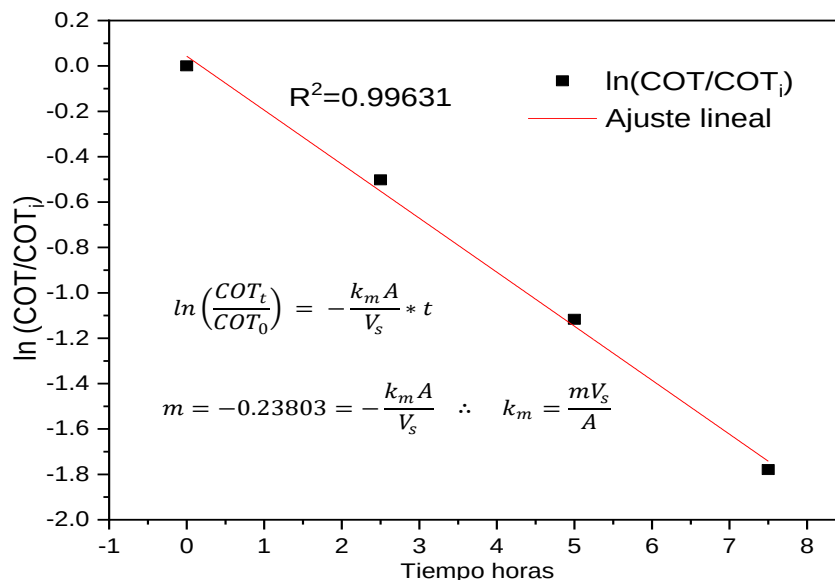


Figura 22. cálculo del coeficiente de transferencia de masa (elaboración propia).

Para calcular la densidad de corriente límite se utiliza la ecuación 34:

$$J_{Lim} = n_e F k_m C_0 \quad (34)$$

Donde n_e es el número de electrones en la reacción de oxidación (162 e⁻), F es la constante de Faraday de 96487 C/mol, y C_0 es la concentración inicial de MET, que fue de 50 mg/L. Se obtuvo una J_{Lim} de 0.00589 A/cm². La corriente máxima utilizada en los experimentos fue de 120 mA/cm², por lo tanto, la J_{Apl} fue de 0.12 A/cm². Por lo que $J_{Apl} > J_{Lim}$ se cumple y el proceso de electro-oxidación de MET realizado en este trabajo es controlado por transferencia de masa.

7.7 Consumo de energía para la remoción de DQO y COT en el punto óptimo

El consumo de energía para la remoción de DQO para el experimento óptimo se calculó utilizando las ecuaciones 4 y 5.

$$CE = \frac{(23.75\text{Volts})(3.84\text{Amp})(7.5\text{h})}{2.5\text{L}(96\frac{\text{mgO}_2}{\text{L}} - 40\frac{\text{mgO}_2}{\text{L}})} = 4.88\frac{\text{kWh}}{\text{mgO}_2}$$

El consumo de energía para la remoción de COT fue:

$$CE = \frac{(23.75\text{Volts})(3.84\text{Amp})(7.5\text{h})}{2.5\text{L}(34.23\frac{\text{mgCOT}}{\text{L}} - 5.75\frac{\text{mgCOT}}{\text{L}})} = 9.61\frac{\text{kWh}}{\text{mgCOT}}$$

7.8 Costo total del proceso

El costo total del proceso se calculó utilizando la ecuación 6, para las condiciones óptimas de operación, el costo total fue de 9.76 \$MNX/L de solución tratada. Este trabajo de electro-oxidación de MET es el único que reporta el costo total de tratamiento y el único que considera todos los costos asociados y no solo el gasto de energía eléctrica.

$$CT = (1.077\frac{\$MNX}{\text{kWh}})(0.274\frac{\text{kWh}}{\text{L}}) + (0.660\frac{\$MNX}{\text{g}})(14.34\frac{\text{g}}{\text{L}}) = 9.76\frac{\$MNX}{\text{L}}$$

7.9 Comparación de resultados

En la Tabla 12 se muestra una comparación de los resultados encontrados en este trabajo y varios resultados reportados en la literatura. Primero se discuten los resultados encontrados en este trabajo y después los resultados de otros estudios que utilizaron un POA para mineralizar MET.

Cabe señalar que, de los estudios analizados, el presente trabajo es el único que llevó a cabo un proceso optimizado para la electrooxidación de MET, que utilizó electrodos de BDD y que reporta el costo de operación del proceso. Si bien estudios anteriores han degradado y mineralizado el 100% de MET (Vidales et al., 2015; Martín de Vidales et al., 2012) con un alto rendimiento, éstos usaron un volumen de solución de menos de 1 L, en comparación con los 2.5 L de este trabajo. También es importante considerar que en, los trabajos de Vidales et al., (2015) y Martín de Vidales et al. (2012), las áreas activas de los electrodos fueron superiores, de 72

cm² y 100 cm² respectivamente, en comparación con los 32 cm² utilizados en este estudio. Además, en el estudio de Vidales et al. (2015) se requirieron 150 min más de tratamiento que en el presente estudio. Por otro lado, Isarain-Chávez et al. (2011) lograron una eficiencia de eliminación de COT de 97%, valor superior al obtenido en este trabajo. En dicho estudio se usó un volumen tratado de 10 L, que es cuatro veces mayor que el volumen utilizado en este estudio. Sin embargo, en este estudio se utilizó una concentración inicial de MET (50 mg/L) cinco veces mayor que la utilizada por Isarain-Chávez et al. (2011), que fue de 10 mg/L. Por su parte, Al-Qaim et al. (2020) obtuvieron un porcentaje de mineralización de 100% en un tiempo muy corto de 160 min, en comparación con los 450 min de este trabajo, pero la concentración de MET y el volumen de tratamiento fueron mucho menores, de 10 mg/L y 0.1 L, respectivamente.

Romero et al. (2015) degradaron MET por Foto-Fenton, un POA diferente a la electro-oxidación, y obtuvieron un porcentaje de mineralización del 84%, que es menor al 90.06% obtenido en este trabajo, por lo que la electrooxidación es un proceso que permite obtener un mayor grado de mineralización de MET que el Foto-Fenton. Adicionalmente, en dicho estudio, el volumen de tratamiento fue menor (2 L), en comparación con los 2.5 L que se trataron en este trabajo, además de que no se evaluaron el costo total del proceso ni gastos energéticos y no se efectuó una optimización del proceso.

El estudio de Avilés-García et al. (2022) consistió en un proceso de fotooxidación con dióxido de titanio, un POA diferente a la electrooxidación, el cual obtuvo una mineralización muy baja del 25%, comparado con los 90.06% de mineralización de este trabajo. Además, el volumen de tratamiento fue de sólo 0.1 L, un 96% menos que el volumen tratado en este trabajo, por lo que la electrooxidación con electrodos de DDB resulta más ser más efectiva para la degradación de MET. Tampoco en este caso se estimó el costo total del proceso ni se realizó una optimización. El estudio sólo se enfocó en obtener una mayor mineralización.

Leyva et al. (2019) realizaron la fotocatalisis de MET utilizando luz UV y dióxido de titanio, obteniendo un porcentaje de mineralización del 80%, en un tiempo de 250

min. Aunque el tiempo de la fotocátalisis fue menor, también lo fue el volumen tratado (0.25 L), un 10% del volumen tratado por la electrooxidación con DDB de este estudio. Al igual que en los casos anteriores, en este trabajo tampoco se evaluaron costos de operación ni se llevó a cabo una optimización del proceso de degradación.

Como puede apreciarse, en ninguno de los estudios de degradación de MET mediante un POA (por Foto-Fenton, fotocátalisis, fotooxidación y electrooxidación) encontrados en la bibliografía se evaluó el costo total del proceso ni se llevó a cabo un proceso de optimización de los factores de operación.

Tabla 12. Comparación entre los distintos trabajos de eliminación de MET.

POA	[] de MET	% de mineralización	Volumen	Costo total del proceso	Bibliografía
foto-electro solar Fenton	10 mg/L	97% (360 min)	10 L	-----	(Isarain-Chávez et al., 2011)
Foto-fenton	50 mg/L	84% (150 min)	2 L	-----	Romero et al., 2015
Electro-oxidación DDB y UV	100 mg/L	100% (600 min)	1 L	-----	Vidales et al., 2015
Fotocátalisis UV-TiO ₂	-----	80% (240 min)	0.25 L	-----	Leyva et al., 2019
Electro-oxidación de MET con ánodo grafito-PVC	2 mg/L	100% (160 min)	0.10 L	-----	Al-Qaim et al., 2020
Foto-oxidación TiO ₂ dopado Cu ²⁺	50 mg/L	25% (100 min)	0.10 L	-----	Avilés-García et al., 2022
Electro-oxidación DDB	50 mg/L	90.06 % (450 min)	2.5 L	9.76 \$/L	Este trabajo

8. Conclusiones

- Se determinó por voltamperometría cíclica que el tartrato de MET sigue una reacción de oxidación en el proceso electroquímico mediante un sistema experimental equipado con electrodos de DDB.
- La electro-oxidación de tartrato de MET fue realizada con éxito en un reactor de flujo continuo, equipado con dos electrodos de DDB y funcionando en el modo de recirculación por lotes.
- Se encontraron las condiciones óptimas de operación para el proceso de electro-oxidación, las cuales fueron un pH inicial de 5, una intensidad de corriente de 3.84 A y un flujo volumétrico de 0.8 L/min. Bajo estas condiciones se obtuvo una ERDQO de 60.8% y una ERCOT de 90.1%, este comportamiento se debe a que al ser la DQO generalmente más alta que el COT, es más difícil remover a todas las especies químicamente oxidantes que todo el carbono orgánico.
- Se validaron las condiciones óptimas teóricas con las respuestas de las condiciones óptimas reales obtenidas, se obtuvo un porcentaje de error del 8.37% y 4.25% entre los resultados experimentales y los predichos para la ERDQO y ERCOT respectivamente.
- El consumo de energía a las condiciones óptimas de operación fue de 4.88KWh/mgDQO para la ERDQO y 9.61kWh/mgCOT para la ERCOT.
- El costo total de operación del proceso fue de 9.76 \$MNX/L, siendo un valor elevado con respecto a lo que cuesta tratar generalmente el agua residual en México, que va desde los 0.80 \$MNX/L hasta los 5 \$MNX/L (CBR ingeniería, 2021), esto claro para aguas domesticas mediante lodos activados, los cuales no pueden remover compuestos recalcitrantes como el MET.

Perspectivas futuras

- Mediante un Análisis de Ciclo de Vida (ACV) evaluar los impactos ambientales potenciales que puede ocasionar el sistema de tratamiento propuesto, considerando diferentes fuentes de energía eléctrica.
- Dado el alto grado de mineralización, diseñar un proceso para reciclar el electrolito soporte (Sulfato de sodio) y así disminuir significativamente los costos tratamiento.
- El escalamiento del proceso basado en el método de similitud.
- Evaluar el tratamiento optimizado con agua residual real contaminada con MET.
- Evaluar la degradación de tartrato de MET a las condiciones óptimas mediante HPLC.

Bibliografía

- Ali, A. M., Rønning, H. T., Sydnese, L. K., Alarif, W. M., Kallenborn, R., & Al-Lihaibi, S. S. (2018). Detection of PPCPs in marine organisms from contaminated coastal waters of the Saudi Red Sea. *Science of The Total Environment*, 621, 654–662. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.298>
- Al-Qaim, F. F., Mussa, Z. H., Yuzir, A., & Shameli, K. (2020). Electrochemical Degradation of Metoprolol Using Graphite-PVC Composite as Anode: Elucidation and Characterization of New by-products Using LC-TOF/MS. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 64(3). <https://doi.org/10.29356/jmcs.v64i3.1139>
- Asociación Americana de Salud Pública. (2017). *Métodos estándar para el examen de agua y aguas residuales* (Asociación Americana de Salud Pública, Ed.).
- Avilés-García, O., Espino-Valencia, J., Mendoza-Zepeda, A., Donkor, K., Brewer, S., Romero, R., & Natividad, R. (2022). Removal of metoprolol by means of photo-oxidation processes. *Catalysis Today*, 397–399, 562–573. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.014>
- Azahara, M. (2016). *Procesos de ozonación fotocatalítica para eliminar contaminantes emergentes de aguas residuales urbanas*. Universidad de Extremadura .
- Barbusiński, K., Fajkis, S., & Szeląg, B. (2021). Optimization of soapstock splitting process to reduce the concentration of impurities in wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 280, 124459. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124459>

- Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12), 6570–6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>
- Cartagena, C. J. (2011). *Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos** (Vol. 8, Número 2).
- Cavalcante, R. P., Dantas, R. F., Bayarri, B., González, O., Giménez, J., Esplugas, S., & Machulek, A. (2015). Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol. *Catalysis Today*, 252, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.030>
- CBR ingeniería. (2021, noviembre 1). *¿Sabes cuál es el costo de tratar las aguas residuales de tu vivienda?* <https://blog.cbr-ingenieria.com.mx/conoces-cu%C3%A1l-es-el-coste-de-tratar-las-aguas-residuales-de-tu-colonia-o-vivienda-imaginas-el-impacto-que-tendr%C3%ADa-el-no-hacerlo>.
- Chang, C.-F., Chen, T.-Y., Chin, C.-J. M., & Kuo, Y.-T. (2017). Enhanced electrochemical degradation of ibuprofen in aqueous solution by PtRu alloy catalyst. *Chemosphere*, 175, 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.021>
- Chisholm, G., & Cronin, L. (2016). Hydrogen From Water Electrolysis. En *Storing Energy: With Special Reference to Renewable Energy Sources* (pp. 315–343). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803440-8.00016-6>
- CNIB. (2024, junio 7). *Metoprolol Tartrate*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Metoprolol-tartrate>
- Cunha, J. (2022). (2022). *Lopresor*. *RxList*. . <https://www.rxlist.com/lopressor-drug.htm#description>
- Current Medicine Group. (2000). *Current Cardiovascular Drugs*. (Current Medicine Group, Ed.).
- de Vidales, M. J. M., Sáez, C., Pérez, J. F., Cotillas, S., Llanos, J., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2015). Irradiation-assisted electrochemical processes for the removal of persistent organic pollutants from wastewater. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45(7), 799–808. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0825-0>
- Díaz. (2008). *Principios de electrodeposición* (UNAM, Ed.; 1a ed., Vol. 7).
- Dixit, S., & Yadav, V. L. (2019). Optimization of polyethylene/polypropylene/alkali modified wheat straw composites for packaging application using RSM. *Journal of Cleaner Production*, 240, 118228. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118228>
- Ericson, H., Thorsén, G., & Kumblad, L. (2010). Physiological effects of diclofenac, ibuprofen and propranolol on Baltic Sea blue mussels. *Aquatic Toxicology*, 99(2), 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2010.04.017>

- Eyjolfsson, R. (2015). Introduction. En *Design and Manufacture of Pharmaceutical Tablets* (pp. 1–28). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802182-8.00001-5>
- Faulkner, L. (2000). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (Wiley, Ed.; 2da ed.).
- Ferré, J., & Rius, F. X. (2002). *INTRODUCCIÓN AL DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS*.
- Forero, J. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *Ciencia Tecnología y Futuro*.
- Ganiyu, S. O., & Martínez-Huitle, C. A. (2019). Nature, Mechanisms and Reactivity of Electrogenerated Reactive Species at Thin-Film Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes During Electrochemical Wastewater Treatment. *ChemElectroChem*, 6(9), 2379–2392. <https://doi.org/10.1002/celec.201900159>
- Gao, Y. qiong, Zhang, J., Li, C., Tian, F. xiang, & Gao, N. yun. (2020). Comparative evaluation of metoprolol degradation by UV/chlorine and UV/H₂O₂ processes. *Chemosphere*, 243. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125325>
- García, Z. (2009). *Desarrollo de cerámicos nanoestructurados de TiO₂ dopados con Pd y Pt por sol gel y su elevación Fotocatilítica en la degradación de 4-clorofenol*. Instituto Politecnico Nacional .
- García-Orozco, V. M., Millán, M., Lobato, J., Fernández-Marchante, C. M., Roa-Morales, G., Linares-Hernández, I., Natividad, R., & Rodrigo, M. A. (2020). Importance of Electrode Tailoring in the Coupling of Electrolysis with Renewable Energy. *ChemElectroChem*, 7(13), 2925–2932. <https://doi.org/10.1002/celec.202000550>
- García-Segura, S., Keller, J., Brillas, E., & Radjenovic, J. (2015). Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 551–557. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.003>
- Gil, J. M. , Soto, A. M., Usma, I. J., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción mas limpia*, 7.
- Gómez, P. (2011). *Eliminación de tetraciclinas de las aguas mediante procesos avanzados de oxidación, carbones activados y adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora*. Editorial de la Universidad de Granada.
- Gutiérrez-Guerra, N., Jiménez-Vázquez, M., Serrano-Ruiz, J. C., Valverde, J. L., & de Lucas-Consuegra, A. (2015). Electrochemical reforming vs. catalytic reforming of ethanol: A process energy analysis for hydrogen production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 95, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.05.008>
- Heineman, W., & Kissinger, P. (1996). *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* (CRC Press, Ed.; 2da ed.).

- Isarain-Chávez, E., Rodríguez, R. M., Cabot, P. L., Centellas, F., Arias, C., Garrido, J. A., & Brillas, E. (2011). Degradation of pharmaceutical beta-blockers by electrochemical advanced oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector. *Water Research*, 45(14), 4119–4130. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.026>
- Körbahti, B. K. (2007). Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 145(1–2), 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.031>
- Krakkó, D., Illés, Á., Licul-Kucera, V., Dávid, B., Dobosy, P., Pogonyi, A., Demeter, A., Mihucz, V. G., Dóbbé, S., & Zárny, G. (2021). Application of (V)UV/O₃ technology for post-treatment of biologically treated wastewater: A pilot-scale study. *Chemosphere*, 275, 130080. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130080>
- Kuehl, R. O. (2001). *Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones*.
- Leyva, E., Moctezuma, E., López, M., Baines, K. M., & Zermeño, B. (2019). Photocatalytic degradation of β -blockers in TiO₂ with metoprolol as model compound. Intermediates and total reaction mechanism. *Catalysis Today*, 323, 14–25. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.08.007>
- Loreto, A. (2019). *ADVANCED OXIDATION PROCESSES INTENSIFICATION BY MEANS OF MICROWAVE RADIATION FOR WASTEWATER TREATMENT* [Tesis Doctoral]. Universidad Autónoma de Madrid.
- Luo, H., Barrio, J., Sunny, N., Li, A., Steier, L., Shah, N., Stephens, I. E. L., & Titirici, M. (2021). Progress and Perspectives in Photo- and Electrochemical-Oxidation of Biomass for Sustainable Chemicals and Hydrogen Production. *Advanced Energy Materials*, 11(43). <https://doi.org/10.1002/aenm.202101180>
- Martín de Vidales, M. J., Sáez, C., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2012). Metoprolol abatement from wastewaters by electrochemical oxidation with boron doped diamond anodes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 87(2), 225–231. <https://doi.org/10.1002/jctb.2701>
- Michaud, P.-A., Panizza, M., Ouattara, L., Diaco, T., Foti, G., & Comninellis, C. (2003). *Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes*.
- Montgomery, D. C. (2013). *Design and analysis of experiments*.
- Montilla, F., Gamero-Quijano, A., & Morallon, E. (2014).). Synthetic Boron-Doped Diamond Electrodes for Electrochemical Water Treatment. *ResearchGate*.
- Muddemann, T., Haupt, D., Sievers, M., & Kunz, U. (2019). Electrochemical Reactors for Wastewater Treatment. *ChemBioEng Reviews*, 6(5), 142–156. <https://doi.org/10.1002/cben.201900021>

- Muñoz, J. (2015). *Eliminación de contaminantes parabenos en agua mediante procesos físicos, químicos y electroquímicos*. Universidad de Extremadura.
- Nolasco, S. (2014). *valuación de la Degradación de Metronidazol en Solución Acuosa por Peroxidación Electroquímica con Electrodos de Fe*. Universidad Autónoma del Estado de México. .
- Núñez Alcántara. (2006). *Electroincineración del p y o-cresol sobre electrodos de diamante dopado con boro (DDB) en una celda electroquímica fm01-lc*. Universidad Autónoma Metropolitana.
- Özcan, A., Şahin, Y., & Oturan, M. A. (2008). Removal of prothionamide from water by using electro-Fenton technology: Kinetics and mechanism. *Chemosphere*, 73(5), 737–744.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.027>
- Patiño, C. (2014). Executive Business School. En *Avances en Ciencias e Ingeniería* (Vol. 5, Número 2). <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323631115001>
- Pérez, A., Neill, S., Colazo, M., Besil, N., Cesio, V., & Heizen, H. (2012, mayo). *EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA OCURRENCIA DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES DE MONTEVIDEO, URUGUAY*.
- Piedra López, J. G., González Pichardo, O. H., Pinedo Escobar, J. A., de Haro del Río, D. A., Inchaurregui Méndez, H., & González Rodríguez, L. M. (2021). Photocatalytic degradation of metoprolol in aqueous medium using a TiO₂/natural zeolite composite. *Fuel*, 284.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119030>
- Piña, A. (2015). *Degradación del fenol mediante un tratamiento electroquímico combinado con: ozono y electrodos de diamante dopados con boro (DDB)*. Universidad autónoma del estado de México.
- Prados Joya, Gonzalo. (2010). *Tratamiento de aguas para la eliminación de antibióticos - nitroimidazoles- mediante adsorción sobre carbón activado y tecnologías avanzadas de oxidación*. Editorial de la Universidad de Granada.
- Qiang, Z., Chang, J.-H., & Huang, C.-P. (2002). Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Research*, 36(1), 85–94.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00235-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00235-4)
- Quero-Pastor, M. J., Garrido-Perez, M. C., Acevedo, A., & Quiroga, J. M. (2014). Ozonation of ibuprofen: A degradation and toxicity study. *Science of The Total Environment*, 466–467, 957–964. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.067>
- R. Chang. (2002). *Química* (McGraw-Hill Interamericana Editores S.A. de C.V., Ed.; séptima).
- Rashid, M., Khaloofah, M., Mesfer, A., Naseem, H., Danish, M., & Al Mesfer, M. K. (2015). Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis Synthesis of Poly aniline for

- noble adsorption View project Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis. En *International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)* (Número 3). <https://www.researchgate.net/publication/273125977>
- Regalado-Méndez, A., Ruiz, M., Hernández-Servín, J. A., Natividad, R., Romero, R., Cordero, M. E., Estrada-Vázquez, C., & Peralta-Reyes, E. (2020). Electrochemical Mineralization of Ibuprofen on BDD Electrodes in an Electrochemical Flow Reactor: Numerical Optimization Approach. *Processes*, 8(12), 1666. <https://doi.org/10.3390/pr8121666>
- Romero, V., González, O., Bayarri, B., Marco, P., Giménez, J., & Esplugas, S. (2015). Performance of different advanced oxidation technologies for the abatement of the beta-blocker metoprolol. *Catalysis Today*, 240(PA), 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.060>
- Rubio, A., Chica Arrieta, E. L., & Peñuela Mesa, G. A. (2013). Wastewater treatment processes for the removal of emerging organic pollutants. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 8(3). <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1176>
- Sánchez, R. & S. N. ., (2015). *Metodología de superficie de respuesta en la obtención de biodiesel*.
- Santos. (2017). *TESIS DOCTORAL REACTOR DE CÁMARA ÚNICA PARA LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE RESIDUOS ORGÁNICOS*.
- Scocco, P., Ceccarelli, P., Gatti, R., & Catorci, A. (2007). Use of a geographic information system to evaluate morphometric variations of rumen papillae related to diet and pasture vegetative cycle. *Veterinaria italiana*, 43(3), 425–429.
- Secretaria de Salud, M. (2022). *En México, mas de 30 millones de personas padecen hipertensión art. gob.mx*. <https://www.gob.mx/salud/articulos/en-mexico-mas-de-30-millones-de-personas-padecen-hipertension-arterial-secretaria-de-salud>.
- Song, J., Li, W., Li, Y., Mosa, A., Wang, H., & Jin, Y. (2019). Treatment of landfill leachate RO concentration by Iron–carbon micro–electrolysis (ICME) coupled with H₂O₂ with emphasis on convex optimization method. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 31(1), 49–55. <https://doi.org/10.1080/09542299.2018.1552086>
- Tarpani, R. R. Z., & Azapagic, A. (2018). A methodology for estimating concentrations of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in wastewater treatment plants and in freshwaters. *Science of The Total Environment*, 622–623, 1417–1430. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.059>
- Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes en Aguas: Metabolitos de Fármacos. Una Revisión. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 10(1), 80. <https://doi.org/10.18359/rfcb.341>

- Tran, N. H., Reinhard, M., & Gin, K. Y.-H. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Research*, 133, 182–207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>
- Wu, F.-C. (2004). Optimization of Correlated Multiple Quality Characteristics Using Desirability Function. *Quality Engineering*, 17(1), 119–126. <https://doi.org/10.1081/QEN-200028725>
- Wu, J., Zhang, H., Oturan, N., Wang, Y., Chen, L., & Oturan, M. A. (2012). Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂–IrO₂) anode. *Chemosphere*, 87(6), 614–620. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.036>
- Yaguas, O. J. (2017). Metodología de superficie de respuesta para la Optimización de una producción agrícola. *Revista Ingeniería Industrial*, 16(2), 205–222. <https://doi.org/10.22320/S07179103/2017.13>
- Yang, X., Zou, R., Tang, K., Andersen, H. R., Angelidaki, I., & Zhang, Y. (2021). Degradation of metoprolol from wastewater in a bio-electro-Fenton system. *Science of the Total Environment*, 771. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145385>
- Yepes, V. (2016). ¿Qué es la metodología de superficie de respuesta? . <https://victoryepes.blogs.upv.es/tag/superficie-de-respuesta/>.
- Zabala, Z. (2007). *Electrogeneración del reactivo de fenton para el tratamiento de aguas residuales*. Universidad autonoma de méxico .
- Zhan, L., Li, W., Liu, L., Han, T., Li, M., & Qiang, Z. (2021). Degradation of micropollutants in flow-through VUV/UV/H₂O₂ reactors: Effects of H₂O₂ dosage and reactor internal diameter. *Journal of Environmental Sciences*, 110, 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.03.012>

Article

Data-Based Modeling, Multi-Objective Optimization, and Multi-Criterion Decision-Making to Maximize the Electro-Oxidation of Metoprolol over Boron-Doped Diamond Electrodes in a Flow-By Reactor

Alejandro Regalado-Méndez ^{1,*}, Diego Vizarratea-Vásquez ¹, Edson E. Robles-Gómez ¹, Reyna Natividad ², Carlos J. Escudero ³ and Ever Peralta-Reyes ¹

¹ Research Laboratories, Universidad del Mar-Campus Puerto Ángel, Puerto Ángel 70902, Oaxaca, Mexico; diegovizarratea@gmail.com (D.V.-V.); edson_robles@aulavirtual.umar.mx (E.E.R.-G.); e_pere70@hotmail.com (E.P.-R.)

² Chemical Engineering Laboratory, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca 50200, Estado de México, Mexico; reynanr@gmail.com

³ Department of Biotechnology and Environmental, Universidad Autónoma de Guadalajara, Av. Patria 1201, Zapopan 45129, Jalisco, Mexico; carlos.escudero@edu.uag.mx

* Correspondence: alejandro.regalado33@gmail.com; Tel.: +52-958-584-3049



Citation: Regalado-Méndez, A.;

Vizarratea-Vásquez, D.;

Robles-Gómez, E.E.; Natividad, R.;

Escudero, C.J.; Peralta-Reyes, E.

Data-Based Modeling,

Multi-Objective Optimization, and

Multi-Criterion Decision-Making to

Maximize the Electro-Oxidation of

Metoprolol over Boron-Doped

Diamond Electrodes in a Flow-By

Reactor. *Processes* **2024**, *12*, 1958.

<https://doi.org/10.3390/pr12091958>

Academic Editors: Jayaprakash

Saththasivam and A. M. Mimi

Sakinah

Received: 20 August 2024

Revised: 6 September 2024

Accepted: 8 September 2024

Published: 12 September 2024



Copyright: © 2024 by the authors.

Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

This article is an open access article

distributed under the terms and

conditions of the Creative Commons

Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Metoprolol is a cardioselective beta-blocker drug often used to treat hypertension, but it is considered as a hazardous organic persistent contaminant in wastewater. In this study, a 2.5 L solution of metoprolol (50 mg/L) underwent electro-oxidation in a flow-by reactor using boron-doped diamond electrodes in the batch recirculation mode. The study used multi-objective optimization and multi-criterion decision-making to determine the optimal operating parameters. The response surface methodology and a central composite rotatable design were used with three factors (pH₀: 5–8, I: 2.5–4 A, and Q: 0.8–1.7 L/min) to model the chemical oxygen demand's (COD's) removal efficiency and the total organic carbon's (TOC's) removal efficiency. The experimental responses were modeled by reduced third- and second-order polynomials with determination coefficients (R²) of 0.9816 and 0.9430. The optimal operating parameters were found to be pH₀ 5, an I value of 3.84 A, and a Q value of 0.8 L/min with an electrolysis time of 7.5 h, resulting in a maximum COD removal efficiency of 60.8% and a TOC removal efficiency of 90.1%. The specific energy consumption was calculated as 9.61 kWh/mg of TOC, with a total operating cost of 0.77 USD/L. In conclusion, this study showed that the electrochemical process is efficient and reliable for treating wastewater containing metoprolol.

Keywords: BDD electrodes; data-based modeling; electro-oxidation; flow reactor; metoprolol; optimization

1. Introduction

Because of the scarcity of water on Earth, caused by global warming, and increased contamination of water sources because of global industrialization in recent years, the United Nations' member states have declared the decontamination and sanitation of wastewater as priority tasks through Agenda 2030, which is the basis for objective 6 (clean water and sanitation) of the sustainable development goals [1]. Regarding contamination by anthropogenic activities, the emerging contaminant (EC) molecules in oceans, rivers, lakes, and soils from sources such as farming, cattle raising, and highways can provoke human health and environmental harm [2]. ECs include dyes, personal care products, endocrine disruptors, and drugs (e.g., antibiotics and beta-blockers among others), which are usually discarded in water bodies [3–5]. These pollutants are persistent, transported over long-range distances, bioaccumulate, and are highly toxic because they produce allergic reactions, immune system damage, endocrine disruption, and liver and kidney damage;